

武汉理工大学

硕士学位论文

聚羧酸系混凝土减水剂构性及应用技术的研究

姓名：李亮

申请学位级别：硕士

专业：材料学

指导教师：邢伟宏;马保国

20090501

摘要

本文的研究工作以国家“973”计划项目《高性能水泥制备和应用的基础研究》子课题化学外加剂对高性能水泥水化进程的影响及武汉理工大学与武汉科华新材料发展有限公司联合开发项目(2007-K4-3)《功能可控制型聚羧酸系高性能混凝土减水剂的研究》为背景,研究聚羧酸系高性能混凝土减水剂的构性关系及应用技术,主要工作及成果如下:

1. 通过对减水剂作用下水泥浆体的流动性、凝结时间、 Ca^{2+} 浓度、化学收缩、XRD 的研究分析,讨论了减水剂侧链上羧基($-\text{COOR}$)和聚氧乙烯基($-\text{OC}_2\text{H}_4-$)的相对密度对水泥早龄期水化特性的影响。结果表明,随着侧链上聚氧乙烯基密度的增大,凝结时间延长,水泥浆体的流动性增大,分散效果增强,而分散保持性逐渐减小;当 $n(-\text{COOR}) : n(-\text{OC}_2\text{H}_4-) = 1 : 3$ 时,水化 1 min 和 1h 的水泥塑性浆体溶液中的 Ca^{2+} 浓度呈现较高值,水泥净浆早期化学收缩相对最大;1 d 及 28 d 的硬化浆体的 XRD 分析结果也显示,当 $n(-\text{COOR}) : n(-\text{OC}_2\text{H}_4-) = 1 : 3$ 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰最明显,水泥颗粒水化充分。因此,合理地控制 $-\text{COOR}$ 与 $-\text{OC}_2\text{H}_4-$ 的摩尔比,可以提高聚羧酸减水剂的分散性及分散保持性,调整水泥的凝结时间及早期的化学收缩特性。

2. 合成一系列不同侧链长度的聚羧酸减水剂 KH,通过测试掺 KH 水泥净浆流动度、凝结时间、化学收缩、电阻率和水泥砂浆 3d、7d、28d 的强度值,讨论 KH 侧链结构对水泥初始性能和水化产物的影响规律。实验结果表明:当 MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1:3 时,随着侧链长度的增长,自制减水剂 KH 对水泥颗粒分散性增大,分散保持性降低;水泥水化初期, KH 抑制了 C_3A 和 C_3S 的水化,且随着侧链的增长,抑制作用依次减弱。

3.通过对合成的聚羧酸系减水剂进行了一系列混凝土、水泥实验,结果表明自制的聚羧酸减水剂对水泥浆体有较好的分散性和分散性保持性,配制的混凝土有较好的流动性和流动性保持性;在混凝土中掺量为 1%时,减水率可以达到 25%,性能远好于萘系减水剂,与国外同类产品性能相当。

关键词: 聚羧酸系减水剂, PEO 侧链, 构性关系, 应用技术

Abstract

This article research work take the country "973" plan project "High performance Cement Preparation And Application Basic research" the sub- topic chemistry sur- medicinal preparation to the high performance cement hydration advancement influence and the "2007-K4-3" plan project "Functions controlled Polycarboxylate of high-performance concrete water reducer research" as a background, discussed the relation between structure and function of water reducer. The main achievements are listed as follows:

1. Polycarboxylate-type superplasticizers with different side-chain structure are studied by analyzing fluidity, setting time, concentration of Ca^{2+} , chemical shrinkage of cement paste and XRD of hydrated cement blended with water reducers. The result shows that the density of carboxyl (—COOR) and polyethylene glycol ($\text{—OC}_2\text{H}_4\text{—}$) of polycarboxylate-type superplasticizers produces an effect on cement hydration process. As the density of ($\text{—OC}_2\text{H}_4\text{—}$) increased, the setting time of the cement paste is elongated, the fluidity is better, while the fluidity preservation of cement paste is worse. The concentration of Ca^{2+} when the cement paste hydrated for 1min and 1h is the most when the mol ratio of (—COOR) : ($\text{—OC}_2\text{H}_4\text{—}$) is 1 : 3, and the chemical shrinkage of the paste is the largest. At the same time, the XRD analysis of 1d and 28d also shows that when the mol ratio of (—COOR) : ($\text{—OC}_2\text{H}_4\text{—}$) is 1 : 3, the diffraction peak of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is the sharpest. That is to say the hydration process of the cement is the most sufficient. Therefore, if the mol ratio of (—COOR) : ($\text{—OC}_2\text{H}_4\text{—}$) is controlled reasonably, it can be improve the dispersivity and the retentivity of polycarboxylate-type superplasticizers, also it can adjust the setting time and the chemical shrinkage of cement.

2. A series of different side-chain polycarboxylic superplasticizers(KH) were synthesized in this paper. Ues the KH to study it's effect on the initial performance and hydrates of cement by the analyzing of fluidity, setting time, resistance ratio, chemical shrinkage of cement paste and mechanichal property of 1 day、7day and 28 day. The results indicate that the fluidity is better, while the fluidity preservation of cement paste is worse with the increasaing of the length of PEO side-chains. At the

early hydration of cement, KH inhibits the hydration of C3A and C3S, and the inhibition becomes weaker with the increasing of the length of PEO side-chains.

3. Through gathering the carboxylic acid to the synthesis is reduces water medicinal preparation a series of concrete, the cement experiment, finally indicated the self-restraint gathers polycarboxylic acid type water-reducer have the good dispersivity and the dispersive retentivity, the configuration concrete has the good fluidity and the fluid retentivity; when Mixing 1% of the concrete the quantity, the water reducing rate is possible to achieve 25%, performance much better than naphthalene type water-reducer, almost the same as overseas similar product performance.

Key words: Polycarboxylic Acid Type Water-reducer, PEO side-chains, relationship between structure and function, application

独 创 性 声 明

本人声明，所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名： 李 亮 日 期： 2009. 6. 10

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即学校有权保留、送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签 名： 李 亮 导师签名： 邵 伟 宏 日 期： 2009. 6. 10

第 1 章 绪论

1.1 混凝土减水剂研究背景概述

混凝土是世界上用量最大、应用最广泛的建筑材料，数十年来，混凝土技术进入了新的发展阶段，其应用范围也在进一步扩大^[1]。目前，混凝土已广泛应用于高层建筑、大跨度桥梁、海洋开发、国防建设、核反应堆等土木、建筑工程方面。新结构、新工艺的发展，要求混凝土具有调凝、降低水化热、大流动度、早强、高强、轻质和高耐久性等性能^[2, 3, 4]。同时还要求制备能耗低、成本低、适于快速施工的混凝土。上述材性及工艺目标的实现，往往离不开外加剂所作的贡献。

混凝土减水剂是一门新的并涉及面较为广泛的材料科学与工程的一个分支。现在，越来越多的人承认减水剂是混凝土中除水泥、砂、石和水之外不可或缺的第五种组分，这的确是认识上的很大进步。混凝土减水剂的发展虽然只有 60~70 年的历史，但目前已经成为混凝土向高科技领域发展的关键技术^[5]。

1.1.1 减水剂在混凝土中的应用

近年来，随着减水剂技术的越来越成熟，已广泛应用于泵送混凝土、高强混凝土、自密实混凝土、活性粉末混凝土等混凝土配制中。概括起来，主要有如下作用：

(1) 在不改变混凝土组分，特别是不增加单位用水量的条件下，改变混凝土施工工作性，提高流动性；

(2) 在给定工作性条件下减少拌合水和水灰比，提高混凝土强度，改善耐久性；改善施工条件，减轻劳动强度，实现文明施工。掺用减水剂以后，混凝土的流动性可以提高，使搅拌、运输、浇灌、振捣、抹平更易进行。通过将水泥浆中的水泥分散成细小的颗粒，大大提高了水泥拌和物的工作性，因此有利于机械化施工和减轻劳动强度，并且减少了人为因素对工程质量的影响^[6]。

(3) 在给定工作性和强度的条件下，减少水和水泥用量，从而节约水泥，减少干缩、徐变和水泥水化引起的热应力。节约水泥、节省投资。在保证强度

满足设计要求且工作性不变时，掺加减水剂可以节约水泥用量；另外，高效减水剂对水泥颗粒的分散性强、减水率高、早强增强效果好，可以配制出流动性满足施工要求且水灰比低、强度高的高性能混凝土，可以较大量地掺用工业废渣如粉煤灰、矿渣等掺合料，改善由于工业发展所带来的部分环保问题^[7]。

(4) 加快建设速度，降低能耗。利用减水剂的增强、早强作用，可以减少养护时间，提早拆模，加速模板周转。对于预应力混凝土，可以提早张拉或张放、剪筋，提高设备利用率；对于预制构件来说，可以缩短蒸养时间甚至取消蒸汽养护，节约大量能源^[8]。

(5) 减水剂的使用，扩大了混凝土的用途，尤其是生产高强、高性能混凝土和高流动度自密实混凝土^[9]。

(6) 保证施工质量，促进混凝土的优质化，降低结构物的维修费用，延长使用寿命。在混凝土中掺加减水剂，可以提高混凝土的整体强度、提高混凝土的耐久性^[10,11,12]。

1.1.2 减水剂的涵义及分类

1.1.2.1 涵义

混凝土减水剂指掺加后能在保持流动性基本相同的情况下，是能够减少混凝土用水量的外加剂，从而提高混凝土强度和耐久性，或者在水泥用量和水灰比不变的情况下，增加混凝土流动性，改善混凝土施工性的外加剂。混凝土减水剂多属于表面活性剂，借助极性吸附及其排斥作用，降低水泥颗粒之间的吸引力而使之分散，从而取得减水的效果，故又称之为分散剂或超级塑化剂^[13,14,15]。采用减水剂的目的在于提高混凝土的强度，改善其工作性，泌水性，抗冻性，抗渗性和耐腐蚀性等。

1.1.2.2 分类

混凝土减水剂一般分为普通减水剂和高效减水剂，按照 GB8076-1997《混凝土外加剂》标准，与基准混凝土相比，减水率大于或等于 5%，而小于 10%的减水剂，称为普通减水剂，而减水率大于 10%的为高效减水剂，也称为超塑化剂^[16,17]。

普通减水剂一般分为以下三类：

(1) 木质素磺酸盐减水剂：亚硫酸盐法生产化纤浆或纸浆后被分离的木质

素的磺酸盐；

(2) 糖蜜类减水剂：糖蜜是用甘蔗或甜菜制糖过程中的下脚料，其主要成分是低分子碳水化合物，糖蜜用石灰乳液中和就得到了糖蜜类减水剂，也叫糖钙；

(3) 腐殖酸盐减水剂：是一种高分子羟基芳基羧酸盐。腐殖酸由草炭(泥炭)和褐煤中溶于碱的部分组成，它与 NaOH 反应生成腐殖酸盐减水剂。

由于高效减水剂的品种很多，分类方法也多种多样。根据主要成分的化学性质可以分为以下几类：

(1) 单环芳烃型高效减水剂

单环芳烃型合成时以对氨基苯磺酸钠和苯酚为主要原料，该聚合物憎水主链由苯基和亚甲基交替连接而成，而在主链的单环上接有一 SO_3H 、 —OH 、 —NH_2 和 —COOH 等亲水性的官能团，烷基、烷氧基等取代基，或主链上可能接有聚氧乙烯基等长链基团使该类型减水剂具有像聚羧酸系一样的梳型结构^[18,19]。结构示意图如图 1—1。

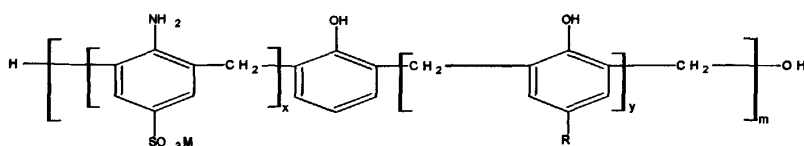


图 1-1 单环芳烃型减水剂的结构示意图

(2) 多环芳烃型高效减水剂

萘系高效减水剂、蒽系高效减水剂等都属于多环型。其结构特点是以亚甲基连接的双环或多环的芳烃为憎水性的主链，亲水性的官能团则是连在芳环上的 $\text{—SO}_3\text{H}$ 等^[20,21]。 β -萘磺酸甲醛缩合物即萘系减水剂的结构如图 1—2 所示。

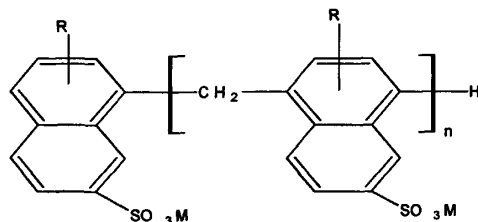


图 1-2 萘系减水剂的结构示意图

该类型高效减水剂的减水率较高(15%~25%)，基本上不影响混凝土的凝结时间，引气量低(小于 2%)，能显著提高混凝土强度，但萘系减水剂与水泥、

掺合料的适应性差，另外萘系减水剂掺加后混凝土坍落度损失较快。

萘系高效减水剂在市场上不多见，这种减水剂挥发成分较多，有刺激性气味，减水效果不好，与水泥适应性差，坍落度损失也大。

（3）杂环型高效减水剂

该类减水剂包括三聚氰胺系和古玛隆树脂系减水剂。其结构特点是以亚甲基连接的含 N 或含 O 的六元或五元杂环为憎水性的主链，亲水性的官能团则是连在杂环上的带 $-SO_3H$ 等官能团的取代支链。三聚氰胺系减水剂的结构示意图如图 1-3。

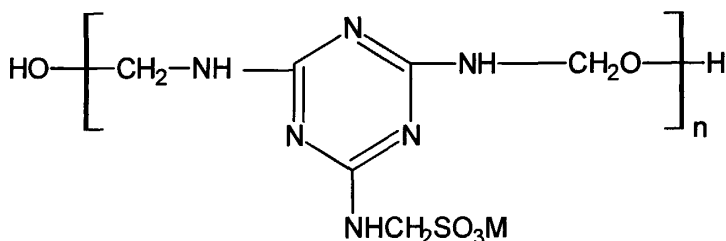


图 1-3 三聚氰胺系减水剂的结构示意图

该类减水剂效果跟萘系相当，但生产成本较高，应用较少，主要应用与干粉建材及地砖等的生产中。

（4）脂肪族型高效减水剂

该类减水剂主要采用丙酮、焦硫酸盐、甲醛等合成，其结构特点是以脂肪族的烃类为憎水性的主链，亲水性的官能团则是侧链上所连的 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 等。该类减水剂合成成本相对较低，效果与萘系相当，引气量低，不泌水，对凝结时间影响小。

（5）聚羧酸系高效减水剂

该类减水剂结构特点是憎水性的主链为脂肪族的烃类，而亲水性的官能团则是侧链上所连的 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 或聚氧烷基 EO 长链等。具有代表性的是聚羧酸系高效减水剂，结构如图 1—4 所示。

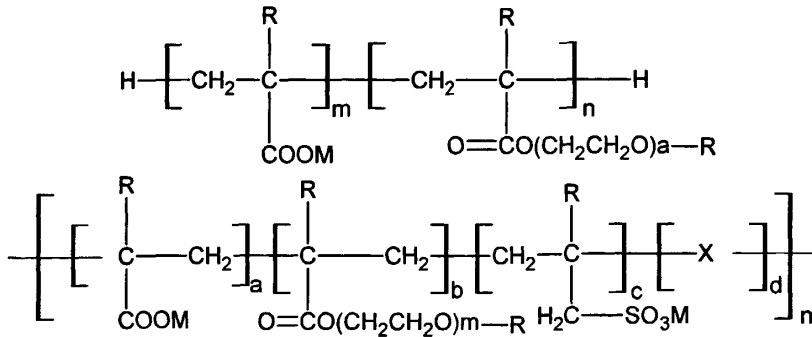


图 1-4 聚羧酸系减水剂的结构示意图

聚羧酸系高效减水剂在水泥颗粒表面的吸附量较小，但由于其带有许多支链，可以产生空间位阻效应，因而掺量很低时就可以实现较好的塑化效果。对这类减水剂的分类一般包括两种分类方法。从合成原料上看，大致可分为两大类：一类是以（甲基）丙烯酸为主链接枝不同的聚氧乙烯基 EO 或聚氧丙烯基 PO 支链（即聚羧酸系减水剂），另一类是以马来酸酐为主链接枝 EO 或 PO 支链。从减水剂的代表产物上看，可分为四类：聚羧酸酯类，含磺酸基的聚羧酸多元聚合物，顺丁烯二酸酐共聚物，含羧基、磺酸基的聚羧酸系等^[22,23]。

（6）其它高效减水剂

除了以上高效减水剂外，还有改性木质素磺酸盐系和磺化煤焦油减水剂。其结构比较负杂，憎水性主链可以包含芳烃、脂环烃和脂肪烃等，亲水官能团的种类和分布也比较复杂。我国是木质素磺酸盐系减水剂的生产大国，但由于我国水泥品种多，而木质素磺酸盐减水剂与某些水泥的适应性不理想，导致其在实际应用中所占的比例没有人们所期望的那样大^[24]。

1.1.3 减水剂的研究进展

随着混凝土技术的越来越成熟，应用越来越广泛，人类对减水剂的研究关注也越来越多。20 世纪 20 年代到 60 年代，主要经历了木质素磺酸盐等普通减水剂的阶段。此阶段的序幕由美国 E. W. 斯克里普切揭开，他于 1935 年成功的研制了木质素磺酸盐为主要成分的塑化剂。20 世纪 60 年代到 80 年代，萘系和三聚氰胺系减水剂的发展占主导地位，此阶段是高效减水剂发展阶段，代表产物有以下两种：

(1) 萘系和三聚氰胺系高效减水剂

Izumi 等^[25, 26]通过氧化共聚物等方法, 在萘磺酸一甲醛缩合物中, 引入羟基 ($-OH$)、羧基 ($-COOH$)、氨基 ($-NH_2$) 和磺酸基 ($-SO_3H$) 等亲水性基团, 制备了防坍落度损失的混凝土外加剂。Nicholson 等^[27]将用超过滤技术处理过的木质素磺酸盐与萘系减水剂混合使用, 减少了坍落度损失, 提高了混凝土的早期抗压强度。Hamada 等^[28]用空气氧化的方法脱去部分磺酸基, 并列引入部分羧基得到脱磺酸基木质素, 再与萘磺酸、甲醛反应后, 得到减水剂, 该减水剂具有坍落度损失小的特点。Mizunuma 等^[29]萘系减水剂与不饱和羧酸一不饱和羧酸酯共聚物混合使用, 来减小混凝土的坍落度损失。Yamato 等^[30]将三聚氰胺系高效减水剂与不饱和羧酸聚合物混合使用, 在低水灰比条件下, 混凝土中掺量为 1.5% 时, 坍落度一小时内几乎无损失, 改善了和易性, 可用于制备超高压注射用混凝土。

(2) 氨基磺酸系高效减水剂

氨基磺酸系减水剂通常由对氨基苯磺酸、苯酚与甲醛缩合而制得, 化学结构中有磺酸基团的静电排斥作用、羟基的润湿效果发挥减水和分散作用, 坍损比在萘系或三聚氰胺系减水剂要小, 使用时掺量也少一些。Izumi 等^[31]制备了用苯胺、萘胺、脲等的磺酸盐封端的甲醛一酚磺酸一脲的缩合物, 作为减水剂使用时, 具有高的减水性, 低坍损, 可用于制备高强混凝土。在该缩合物中引入聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或聚环氧乙烷一环氧丙烷嵌段接枝链, 可以减少坍损, 提高减水率。Machama 等^[32]将甲醛、三聚氰胺、苯酚、尿素、氨基苯磺酸、烷氧基聚氧化乙烯一氧化丙烯稀和亚硫酸氢钠反应, 所得产物以 0.35% 的掺量时, 水灰比为 0.33 时, 制备混凝土坍落度损失小。

而从 20 世纪 80 年代中期至今, 减水剂的发展进入了到了聚羧酸系高效减水剂的高速发展阶段^[33-42]。此阶段中, 国外对萘系、三聚氰胺系等高效减水剂的研究日趋完善, 并在实际工程中得到了广泛应用。目前, 国外主要是转向对聚羧酸系减水剂的研究。聚羧酸系高性能混凝土减水剂由日本于 1985 年研发成功, 日本在聚羧酸系减水剂方面的专利有十余篇, 基本以丙烯酸及马来酸酐为主, 且大多数是在溶剂型体系中合成。在欧美关于聚羧酸系减水剂的专利也达十余篇, 同样也是在溶剂型体系中完成的。还有研究者对共聚物的改性进行了研究, 如在溶剂体系中对马来酸酐和苯乙烯共聚物、马来酸酐和石脑油的共聚物进行改性。另外, 就是通过嫁接方式获得改性型聚羧酸系减水剂, 其性能更加优越。目前, 国外有许多研究者还将重点放在苯乙烯、聚氧乙烯与马来酸

配的研究。

1.1.4 减水剂的发展方向

萘系减水剂制造工艺简单,原料易得等优点,成本低,且在混凝土应用中表现出优良的性能,是我国目前使用最广泛的一种减水剂,但其自身也有缺陷。一方面,由于生产原料和控制的不同,导致了萘系减水剂与水泥、掺合料的适应性问题;另一方面,掺加萘系的混凝土坍落度损失较快,在适应过程中往往要进行复合改性才能满足施工要求。

氨基磺酸系高效减水剂是一种非引气树脂型高效减水剂,属低碱型混凝土外加剂,有利于防止混凝土碱骨料反应,冬季使用无沉淀结晶,减水率可高达25%以上,并且掺用后混凝土坍落度大而且坍落度经时损失小,能显著提高混凝土工作性和耐久性,可用于配制C50-C100高强、超高强混凝土。该类减水剂合成工艺简单,但生产成本相对较高,使得其虽在高性能混凝土的配制中具有一定的技术优势,但应用普及程度远不如萘系高效减水剂。另外,氨基磺酸盐高效减水剂生产原料中有中苯酚和甲醛等有害物质,会造成环境负荷和人员伤害。三聚氰胺减水剂对水泥品种适应性强,和其他外加剂的相容性好,能明显提高硬化后混凝土的耐久性。但由于其生产成本较高,反应条件严格,质量难以控制,库存与运输费用高,其应用和发展受到限制。

国内对聚羧酸系高效减水剂的研究发展很快,但对聚羧酸系减水剂的合成、作用机理探讨等方面只是建立在合理推测阶段,存在很多无法预测的因素,不少理论尚待深入研究论证。但由于聚羧酸混凝土减水剂独特的优点,将减水和保坍两个组分的功能团合二为一,克服了外加剂行业长期以来依靠缓凝剂和保坍剂复配混凝土泵送剂的缺点。所以分析聚羧酸高效减水剂的分子结构和性能的关系,研究合成步骤和控制结构的方法,对推动我国混凝土外加剂的合成研究和生产意义重大。

今后,各项工程建设均需要高强高耐久性混凝土,且为满足难度越来越高的施工技术,还需集多功能于一身的外加剂,针对高效减水剂,应该在以下几个方面加强研究和应用推广。

(1)由高效减水剂复合配制的高性能高效减水剂。将两种或两种以上的高效减水剂(或普通减水剂)按一定比例复合在一起,弥补组分自身某些性能不足,同时又使其中的某一性能由于协同作用而产生叠加效应,这样一类复合型的高效

减水剂即是高性能复合高效减水剂。

(2)优化产品合成工艺。通过原材料的选择和工艺的调整,进一步优化减水剂的分子结构,是提高高效减水剂减水、增强效果,改善所配制混凝土坍落度保持性的有效手段。目前,国外一些实力较强的化学产品公司已着手这方面的研究工作,如针对萘系和三聚氰胺系高效减水剂,可以改变磺化程度、分子量、分子量分布等,并在主链上连接支链或引入一些其它的活性基团,改善这些品种减水剂与水泥之间的适应性。

(3)从聚合物分子设计的角度优化设计新型高效减水剂。从聚合物分子设计的角度优化设计高性能减水剂,使其具有很高的减水率和长时间保持混凝土坍落度的性能,可以达到一定的引气量,在相当宽的范围内可以自由设定使用量。从混凝土的强度、工作性、耐久性、价格等方面综合考虑,通过合成方法可以研制性能独特、无污染的新型高效减水剂^[42-45]。

1.2 聚羧酸减水剂研究进展

1.2.1 聚羧酸减水剂作用机理

由于聚羧酸系高性能减水剂往往是多种不同分子量的高分子混合物,要精确表征其微观结构有很大的难度,减水剂与混凝土的作用又在水相中进行,机理很复杂。国内还没有人提出过新的作用机理,目前被大家接受的主要是国外的两个理论,一是以“吸附— ϵ 电位(静电斥力)—分散”为主体的静电斥力理论,另一个是以“吸附—空间效应—分散”为核心的空间位阻理论。

1.2.1.1 静电斥力理论

静电斥力学说以双电层理论、DLVO 平衡理论为基础,认为减水剂对水泥浆体的分散作用主要与以下三个物理、化学作用有关,即吸附、静电斥力(ζ —电位)和分散^[46]。

双电层理论认为,减水剂在水中电离,离解后阴离子的憎水基依靠与水泥颗粒之间的范德华力,定向吸附于水泥颗粒表面使表面带上负电荷,而亲水基则指向液相。由于整个体系呈电中性,液相分散介质中必然存在等量正电荷(反离子),并且受带电表面的影响最终形成一种远疏近密的分布,即扩散双电层^[47]。

DLVO 理论认为带电胶粒之间存在两种相互作用力:双电层重叠时的静电斥力和粒子之间的范德华力(长程力),它们相互作用决定了胶体的稳定性。当吸引力占优势时,溶胶发生聚沉;而当排斥力占优势时,并达到足以阻碍由于布朗运动发生碰撞聚沉时,则胶体处于稳定状态。

随着聚羧酸系高性能减水剂研究的进一步发展,该理论显示出了不足,与掺萘系及三聚氰胺系高效减水剂相比,掺聚羧酸系高性能减水剂的水泥浆体的毛电位值较小(仅为:-10~-15mV),但水泥浆体具有更好的分散性,而且混凝土坍落度损失小。显然以 DLVO 理论为基础的静电斥力学说无法解释这一结果,而由空间位阻学说导出的结论则可对此作出较好的解释。

1.2.1.2 空间位阻效应理论

这一理论主要适用于正处于开发阶段的新型高效减水剂—聚羧酸系减水剂。该类减水剂结构呈梳形,主链上带有多个活性基团,并且极性较强,侧链也带有亲水性的活性基团。根据 R.Evans 和 D.H.Napper 聚合物胶体化学的空间位阻理论,被大分子吸附层所覆盖的球形粒子相互靠近时,体系的位能效应主要为混合位阻效应的范德华作用所决定,即 $V_t = V_m + V_a$

其中 V_m 和 V_a 为粒子间距(r)的函数。

与 DLVO 理论不同,根据空间位阻理论得到位能曲线存在一个最低峰($V_{\min}$)而不是最高峰($V_{\max}$), $V_{\min}$ 的大小与所吸附的接枝聚合物支链链节数(n)有关。 n 越大, $V_{\min}$ 值越小,即支链越大,大分子吸附层越厚,体系越趋于稳定。由于接枝聚合物结构中支链多且长,在水泥表面吸附时形成庞大的立体吸附结构,因而其饱和吸附量减少, ζ -电位值较低,但强烈的范德华作用使得体系的分散性加强;同时聚合物特有的分子结构使其在水泥颗粒表面形成较大的吸附区,吸附力增强,因此高效减水剂不易随水化的进行而脱离颗粒表面,即其吸附量随初期水化的进行而减小的幅度较小,从而有利于水泥浆体在较长的时间内保持较好的流动性,表现为混凝土坍落度损失小。

1.2.1.3 其它作用机理

除了以上国外公认两种理论外,目前比较被认可的理论主要有: Depletion 理论(空位稳定理论)、反应性高分子缓慢释放理论、引气隔离“滚珠”理论。

Depletion 理论是最近出现的第三个理论。它与立体效应理论考虑胶粒吸附高聚物的情况相反,它认为,若胶粒对高聚物是负吸附,即胶粒表面层内的高

聚物浓度低于体相中的浓度, 导致胶粒表面生成空位层。空位层导致胶体稳定, 换言之, 这种稳定作用是靠体相溶液中自由高聚物分子达到的。1980 年 Napper 从空位层的链节密度变化和空位层重叠时自由能的变化, 定量阐述了空位层稳定作用和空位絮凝作用^[48, 49]。而高聚物的分子量、胶粒的大小以及溶剂等都是影响空位稳定的因素。

所谓反应性高分子是分子主链上带有内酯、酸酐、酰胺、酰氯等基团的聚合物, 它一般不溶于水, 但可以在混凝土碱性成分的作用下水解, 生成水溶性的羧酸系减水剂。由于水解反应是在界面上发生的, 聚羧酸类产物的溶解必然是一个缓慢的过程, 需要一定时间, 这样不断生成的聚羧酸分子就可以及时补充混凝土拌制过程中减水剂的损失, 从而起到有效抑制坍落度损失的作用, 这就是反应性高分子缓慢释放理论^[50]。

引气隔离“滚珠”理论指聚羧酸系减水剂掺入混凝土拌和物中, 不但能够吸附在固液界面上, 而且能吸附在液气界面上, 使混凝土拌和物中易于形成许多微小气泡。减水剂分子定向排列在气泡的液气界面上, 使气泡表面形成一层水化膜, 同时带上与水泥颗粒相同的电荷。气泡与气泡之间, 气泡与水泥颗粒之间均产生静电斥力, 对水泥颗粒产生隔离作用, 从而阻止水泥颗粒凝聚。而且气泡的滚珠和浮托作用, 也有助于新拌混凝土中水泥颗粒、骨料颗粒之间的相对滑动(类似滚珠轴承作用)。因此减水剂所具有的作用可以改善混凝土拌和物的和易性^[51,52,53]。

1.2.2 聚羧酸减水剂合成方法

根据国内外文献报道, 目前聚羧酸系高性能减水剂合成方法大体有以下几种:

(1) 可聚合单体直接共聚^[54]: 这种合成方法一般是先制备具有聚合活性的大单体(通常为甲氧基聚氧乙烯甲基内烯酸酯), 然后将一定配比的单体混合在一起直接采用溶液聚合而得成品。这种合成工艺看起来很简单, 但前提是要合成大单体, 中间分离纯化过程比较繁琐, 成本较高。株式会社日本触媒公司采用短链甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、长链甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯以及甲基丙烯酸三种单体直接共聚合成了一种坍落度保持性好的混凝土外加剂。其典型的合成示例如下: 在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗、 N_2 导入管和回流冷凝管的玻璃反应容器中, 装入 500 份水, 搅拌下通 N_2 除氧, 在 N_2 气的保护下加热到

80℃, 接着在 4h 内滴加混合了 250 份短链甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(EO 加成摩尔数为 4 个)、50 份长链甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(EO 加成摩尔数为 23 个)、200 份甲基丙烯酸、150 份水和 13.5 份链转移剂 3—硫代乳酸的单体水溶液以及 40 份 10%过硫酸铵水溶液。滴加完毕后再在 1h 内滴加 10 份 10%过硫酸铵水溶液并保温 1h, 得到重均分子量为 15000 的聚合物水溶液。

(2) 聚合后功能化法^[55]: 该方法主要利用现有的聚合物改性, 一般是采用已知分子量的聚羧酸, 在催化剂作用下与聚醚在较高温度下通过酯化进行接枝。但目前限于聚羧酸产品种类与规格, 调整其组成和分子量较困难, 且聚羧酸与聚醚的相容性较差, 酯化过程实际操作有一定困难。另外, 随着酯化的不断进行, 水分不断逸出, 会出现相分离。当然, 如果能选择一种与聚羧酸相容性好的聚醚, 则相分离的问题完全可以解决。据报道, GRACE 公司用烷氧基氨 $H_2N-(BO)_n-R$ 作反应物与聚羧酸接枝(BO 代表氧化烯基团, n 为整数, R 为 $C1-C4$ 烷基), 由于聚羧酸在烷氧基氨中是可溶的, 酞亚氨化比较彻底。反应时, 氨反应物加量一般为 $-COOH$ 摩尔数的 10%~20%, 反应分两步进行, 先将反应混合物加热到高于 150℃, 反应 1.5~3h, 然后降温到 100~130℃, 加入催化剂反应 1.5~3h 即可得所需产品。

(3) 原位聚合与接枝^[56]: 该方法主要是为了克服聚合后功能化法的缺点而开发的, 以聚醚作为羧酸类不饱和单体的反应介质。该反应集聚合与酯化于一体, 当然避免了聚羧酸与聚醚相容性不好的问题。这种方法虽然可以控制聚合物的分子量, 但主链一般也只能选择含 $-COOH$ 基团的单体, 否则很难接枝, 且这种接枝反应是个可逆平衡反应, 反应前体系中已有大量的水存在, 其接枝度不会很高且难以控制。这种方法工艺简单, 生产成本较低, 缺点是分子设计比较困难。T.Shaw^[1] 等人把丙烯酸单体、链转移剂、引发剂的混合液逐步滴加到装有分子量为 200 的甲氧基聚乙二醇的水溶液, 在 60℃反应 45min 后, 升温到 120℃, 在 N_2 保护下不断除去水分(约 50min, 加入催化剂升温到 165℃, 反应 1h, 进一步接枝得到成品。

1.2.3 聚羧酸减水剂应用

聚羧酸减水剂在低掺量时混凝土也具有高流动性, 并且在低水灰比时具有低粘度和坍落度保持性, 所以它的应用推广很快。聚羧酸类减水剂使混凝土的水灰比下降到 0.25 以下, 混凝土的坍落度可保持 200mm 以上, 同时, 水泥用量

仍保持在 500Kg/m³ 以内，并完全能满足运输和施工要求。

国外方面，日本不仅应用超高强性能混凝土建造超高层住宅，而且用其制造预应力混凝土桥梁、预应力混凝土桩、桁架、管、电杆等，在实际工程中用普通波特兰水泥、碎石粉、硅粉等复合材料可以生产 100Mpa 以上的混凝土。目前，国外发达国家已把减水剂推向新的阶梯，能应用于 C100—C150 级混凝土工程中，挪威已有 C105 级超高强混凝土结构设计规范，德国现行的混凝土结构设计规范已达 C110 级，日本也有 C100 级的设计规范。而要达到这些要求，减水剂在其中起着关键的作用，就目前市场上及正在研究的减水剂而言，聚羧酸系减水剂无疑是最有前途的减水剂之一。

国内方面，聚羧酸系减水剂由于价格较高，在内地的市场占有率相对较小，只有一些已建或在建的国内重点工程试验或使用过，并通过大量试验室和工程应用对比试验，逐渐熟知和接受聚羧酸系减水剂产品，为聚羧酸系减水剂的全面推广应用积累了丰富的经验。如在三峡建设工程的大坝耐磨蚀混凝土中使用了意大利马贝公司的 X404 型羧酸系减水剂。我国首都机场新航站楼工程、北京东方广场工程及国内一些海港工程等也曾试验使用过上海的麦斯特公司聚羧酸系减水剂类 SP-8 或萘系与聚羧酸物质的复合产品 5510#等。马贝公司 X404 型聚羧酸系减水剂在混凝土中使用的有关试验情况，如在水泥用量为 340Kg/m³，粉煤灰等量替代 20%，砂率为 42%，坍落度控制在 8.0 ± 1.0cm，含气量控制在 4.5 ± 0.5，骨料粒径 5~20mm 时，才能够比较准确地检验出丙烯酸高效减水剂的减水率，混凝土具有高流动性，便于泵送施工，硬化混凝土表面光洁，裂缝较少；花王公司的麦地 3000S 及上海麦斯特公司的 SP-8 等聚羧酸高效减水剂产品与萘系减水剂对比的混凝土应用试验情况，如聚羧酸系减水剂的掺量更低，1~2 小时混凝土的坍落度损失较小，凝结较快，硬化强度较高，干缩率较小，冻融循环次数高于掺萘系减水剂的混凝土，说明掺聚羧酸系减水剂的混凝土具有更高耐久性。在我国沿海一些经济比较发达的地区，聚羧酸系减水剂正在逐渐取代萘系减水剂，如澳门观光塔的工程包括商业娱乐中心展览厅会议中心旋转餐厅等设施，总高为 338 米，其中混凝土主体高度为 252 米，由 8 条下支腿筒身和上支腿塔楼等组成，工程大量使用了 Sika Hong Kong Ltd.公司 Viscocrete 系列的聚羧酸系减水剂配制高强自密实高性能混凝土，如下支腿采用 C55 等级的自密实混凝土，以克服预埋管件多及钢筋密集、不易振捣的困难；上支腿为钢管混凝土，使用膨胀自密实 C55 等级的高性能混凝土，聚羧酸系减水剂与粉煤灰或矿渣粉等矿物超细粉进行双掺，混凝土的流动分散效果良好，凝结时间正常，

且强度增长明显^[57]。

1.3 聚羧酸减水剂存在问题

尽管国内在聚羧酸减水剂研究方面取得了很多成果，但在生产和应用中还是存在以下几个问题^[58、59]：

(1) 原材料的选择和来源。制备大单体时，可以选择双羟基的聚乙二醇和单羟基的甲氧基聚乙二醇，在选择聚乙二醇进行酯化反应时，必须要严格控制反应条件，否则容易生成聚乙二醇二丙烯酸酯，在合成减水剂的共聚反应中易发生交联，所以，国外一般都选甲氧基聚乙二醇做聚羧酸减水剂的原料；由于甲氧基聚乙二醇只有一个羟基，它和(甲基)丙烯酸进行酯化反应，在酯化率较低时就达到平衡，降低了单体的有效成分，影响减水剂的合成，因此，必须要想办法提高酯化率。另外，国内生产甲氧基聚乙二醇的厂家很少，与国外的产品相比，双羟基的聚乙二醇含量较高，不适合生产聚羧酸减水剂，因此，甲氧基聚乙二醇主要依靠进口，这也造成原材料成本增加。

(2) 合成工艺较国外还有较大的差距。减水剂分子结构上的基团数量偏少，分子量分布不够均匀，这使得减水剂的性能较国外产品要差，尤其是在保坍性方面的差距更大。另外在研究具有聚合活性的聚氧乙烯(或丙烯)类大单体的合成技术，特别是不同分子量的聚氧乙烯封端基团的选择和封端的方法及检测方法没有统一的成熟技术。

(3) 聚羧酸高性能减水剂的应用技术问题。这方面的研究还很少，包括应用聚羧酸减水剂的性能发挥与成本问题，以及聚羧酸减水剂与其他外加剂的相容性问题，这些问题的研究解决是聚羧酸高性能减水剂在工程中大量应用的前提；

(4) 聚羧酸高性能减水剂的生产的质量稳定性和产品储存稳定性问题。

1.4 聚羧酸减水剂发展方向

国内对于聚羧酸系高性能减水剂分子结构与机理、合成与表征、酯化动力学、性能评价等基础研究和试验研究文献较多，新产品与实际施工应用的文献较少，且与国外工艺技术相比，国内合成工艺创新性还很不够，产品品种还太少，虽然也有不少研究机构单位或厂家在着手进行工艺改进，但基于按照分子

设计原则, 选用马来酸酐、甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸和 2-丙烯酸胺-2-甲基烯丙甲磺酸 AMPS 等为原料经接枝共聚合成工艺大体相当。但最近有研究单位对基于上述原料组份进行了改性复配, 采用溶剂中连续聚合方法及其复合单体中添加特殊的偶联剂来制得高效减水剂, 该剂具有减水率高、混凝土塌落度损失小等特点, 可有效改善混凝土物理力学性能。此法不仅可使水泥净浆流动性和稳定性有所提高, 而且使混凝土抗压强度达到施工要求。此外, 他们还将上述方法所制得的聚羧酸系高性能混凝土减水剂与引气剂、缓凝剂等复配制得聚羧酸系防水剂。

从目前的现况与发展趋势来看, 必须对以下几个方面进行深入地研究^[60]:

(1) 对大减水、高保坍、低缓凝的聚合物如何进行分子设计;

(2) 具有聚合活性的聚氧乙烯(或丙烯)类大单体的合成研究;

(3) 聚合工艺、合成途径的优化, 基于降低成本、利于环保两个目的, 开发一种符合可持续发展战略的新型实用的合成途径, 使研究成果转化为生产力成为可能;

(4) 聚羧酸系高性能减水剂减水理论的研究;

(5) 聚羧酸系高性能减水剂分子结构与性能的关系研究;

(6) 开发具有多功能性的新一代减水剂——大减水、高保坍以及同时具有降低混凝土收缩的功能;

(7) 解决聚羧酸系减水剂的引气问题, 每种聚羧酸系减水剂都需要消泡剂来避免不需要的引气, 尽管有很多类型的消泡剂, 但可与聚羧酸系减水剂共同工作的很少;

(8) 与水泥的适应性研究;

(9) 聚羧酸系高性能减水剂与传统减水剂的协同效应研究, 即聚羧酸系减水剂与萘系减水剂、木质素磺酸系等减水剂的复配研究, 从而也可进一步降低成本, 尽管已有研究者做了这方面的工作, 但效果还不理想;

(10) 加强聚羧酸系高性能减水剂应用技术的研究(高强、高性能混凝土、大掺量粉煤灰混凝土、自密实混凝土、大体积混凝土、高耐久性混凝土方面的应用研究)。

总之, 聚羧酸系减水剂有着广阔的应用前景, 随着研究成果的不断深入, 将进一步朝着高性能多功能化、生态化、国际标准化方向发展。

1.5 研究内容、目的及意义

1.5.1 研究内容

聚羧酸类减水剂以其优良性能,已经成为实现混凝土高性能化、超高性能化的重要手段,具有很好的应用前景。而在国内由于结构与功能控制技术还不是很成熟,成本较高等因素,没有得到广泛应用。就国内研究来看,此类减水剂虽然在分子结构设计、官能团的选择方面讨论较多,但就结构与性能的关系方面研究还不成熟,本文就聚羧酸减水剂结构与性能做了以下研究:

(1)聚羧酸减水剂分子结构中 PEO 侧链长度对水泥水化的调控及其作用机理;

(2)聚羧酸减水剂分子结构中 PEO 侧链密度对水泥水化的调控及其作用机理;

(3)聚羧酸减水剂的性能及其在混凝土中的应用研究。

1.5.2 研究目的及意义

目前我国的高效减水剂主要还是以萘系为主,由于工业萘的来源紧缺,价格上涨且居高不下,迫切需要研究开发原料来源广、对环境友好的外加剂。本课题正是为了适应这一发展趋势,开展对聚羧酸高性能减水剂的研究,目的是通过研究聚羧酸减水剂结构与性能的关系,为聚羧酸减水剂的分子结构设计提供理论依据,为聚羧酸减水剂大规模生产和推广提供实践经验。

我国水泥产量和使用量位居世界第一,据权威方面预计,2005 年我国水泥产量已达到 10 亿吨。随着国民经济的快速发展,国家对基础设施和住宅建设力度逐年加大,因此对混凝土的需求会不断上升,同时对混凝土的性能提出了更高的要求。而高性能减水剂是实现混凝土高性能化的重要途径。目前,我国的高效减水剂年需求量大 100 万吨,高效减水剂的最主要产品是萘系减水剂,但萘系高效减水剂由于减水率不太高,混凝土坍落度损失过快,碱含量高等缺点难以满足高性能混凝土的施工要求,而复配产品性能很不稳定,往往影响到混

凝土施工和性能。另外，合成原料甲醛对环境有污染，工艺相对也比较复杂，对设备要求比较高。这一切促使高性能减水剂向新一代产品发展。聚羧酸系高效减水剂，以其高减水率，低坍落度损失，低碱含量，与水泥相容性好等优良的性能被国内外广泛关注。聚羧酸系高效减水剂是靠静电斥力和空间位阻效应双重作用达到高分散性和分散性保持性。目前，国外聚羧酸系高效减水剂的研究，已取得了很大进展，有许多已经工业化。已经进入到我国高效减水剂市场的跨国企业有美国的格雷斯建材公司（GRACE CONSTRUCTION PRODUCTS）、麦斯特建材技术公司（MASTER BUILDER TECHNOLOGY）、意大利马贝公司（MAPEI）、瑞士西卡公司（SIKA）、日本花王公司（KAO CORP）等^[61、62、63]，他们产品已经成功的应用于我国一些大型工程，如三峡大坝工程、上海金茂大厦、上海磁悬浮列车、杭州湾跨海大桥。但几乎完全依赖进口^[64、65、66]。因此在中国，研究开发聚羧酸系高效减水剂，适应一系列工程的要求，满足我国混凝土的需要，无论在理论实际应用都对我国国民经济的发展有非常重要的意义。

1.6 研究技术路线

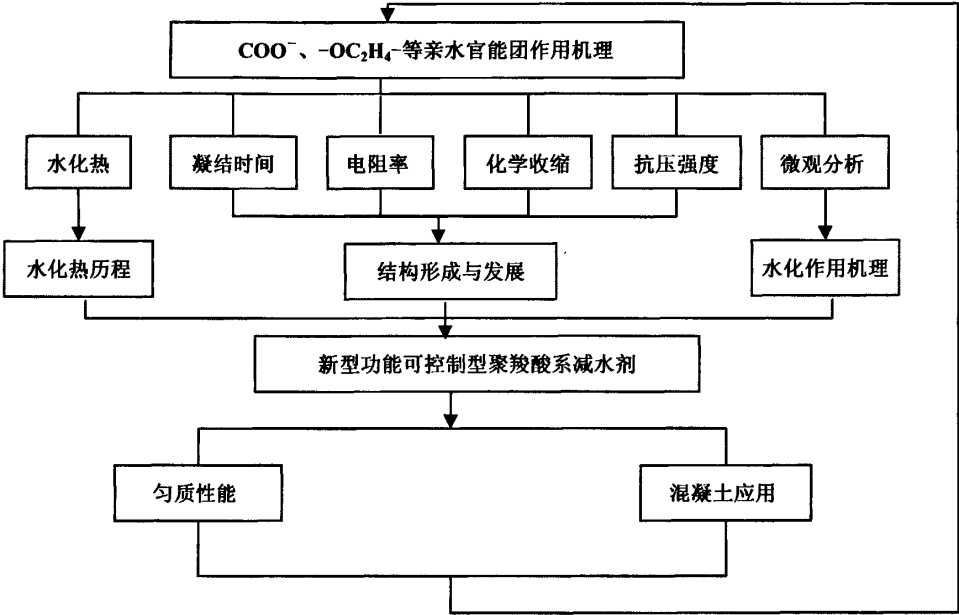


图 1-5 技术路线

第 2 章 试验原材料及试验方法

2.1 试验原料

聚羧酸减水剂：自制减水剂，进口减水剂 1，进口减水剂 2，进口减水剂 3 以及浩源 FDN（蔡系）。

水泥：水泥净浆试验采用日本小野田 52.5 级硅酸盐水泥，混凝土试验采用海岛 42.5 级普通硅酸盐水泥，华新 42.5 级复合硅酸盐水泥，42.5 级普通硅酸盐水泥，52.5 级普通硅酸盐水泥，武汉凌云 42.5 级普通硅酸盐水泥，亚东 42.5 普通硅酸盐水泥，武汉一冶“三垒” 42.5 级普通硅酸盐水泥。

表 2-1 自制不同侧链分子量减水剂

编号	KH—1	KH—2	KH—3	KH—4	KH—5
侧链 PEO 分子量	400	600	800	1200	1500

表 2-2 自制不同侧链密度减水剂

编号	KH—6	KH—7	KH—8
$n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)}$	1 : 2	1 : 3	1 : 4

2.2 试验方法

2.2.1 ζ -电位的测定

利用 DBL-B 型表面电位粒径仪。根据界面迁移法测定水泥颗粒表面的 ζ - 电位,其数值由亥姆霍兹公式计算：

$$\zeta = 3002(\pi \eta L / DE)U$$

式中: η 为测定温度下介质的粘度, p ；

L 为两极间的距离,cm；

D: 测定温度下水的介电常数,F/cm；

U: 泳动速度,cm/s;

E: 两极间的电位,v。

2.2.2 凝结时间的测定

凝结时间测定按 GB1346-2001 进行。

2.2.3 水泥净浆流动度的试验

称取水泥 300g, 水 87g, 用截锥圆模 ($\Phi_{上}=36\text{mm}$ $\Phi_{下}=64\text{mm}$, $h=60\text{mm}$) 测定掺不同减水剂的水泥净浆流动度及 30min、60min 流动度损失。减水剂均以固含量计算。

2.2.4 减水率测定

减水率为坍落度基本相同时, 基准混凝土和掺减水剂混凝土的单位用水量之差与基准混凝土单位用水量之比。减水率按下式计算:

$$W_R = \frac{W_0 - W}{W_0}$$

式中: W_R —减水率;

W_0 —基准混凝土单位用水量, kg/m^3 ;

W —掺外加剂混凝土单位用水量, kg/m^3 。

2.2.5 水泥水化热性能测定

水化热测定采用自行研制的自动高效水化热测定仪, 仪器示意图见图 2-1, 24 通道 RS232 接口与电脑联机, 自动在线检测水泥水化温度, 自动绘制水化温升(T)曲线、水化放热量(Q)曲线及水化放热速率(V)曲线, 提高了测试效率, 减少了人为误差与系统误差。

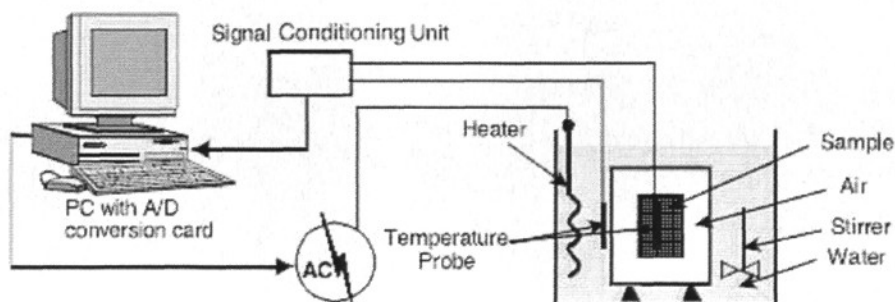


图 2-1 高效自动水化热测定仪

2.2.6 水泥水化初始结构电性能的测定

本研究采用香港科技大学研制的无电极电阻率测定仪, 其设备如图 2-2 所示。

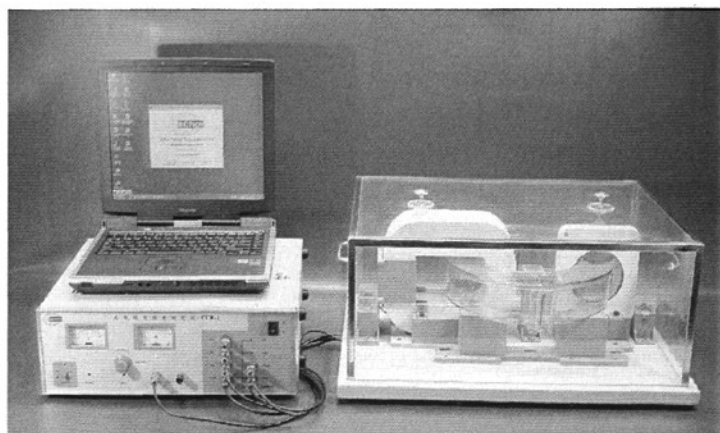


图 2-2 无电极电阻率测试仪

2.2.7 水泥水化体积变化性能的测定

试验装置：试验装置如图 2-3 所示，由 100ml 广口玻璃瓶，中心穿孔胶塞及内直径 6mm 的玻璃量管组成，量管量程为 5ml，刻度分度值为 0.1ml。

试验步骤如下所示。

a、按比例将水泥等试验材料装入广口瓶中；

b、将量管插入胶塞中，量管与胶塞接触处用石蜡密封；

c、向广口瓶中加入适量溶液，用玻璃棒搅拌使试样分散，并排气泡；

d、用胶塞塞紧瓶口，并把胶塞与瓶口接触处用石蜡密封；

e、用滴管通过量管向瓶内补充加溶液，使液面上升至接近量管的最大刻度；

f、向量管中加入石蜡，用以封盖水面，防止水分蒸发；

g、将仪器置于标准养护室中，待液面稳定后，即可读取液面起始读数，其后对每个试样分别读取 0.5h、1h、2h、3h、6h、10h、12h、1d、2d、3d、7d、14d、21d、28d 龄期的试验值。

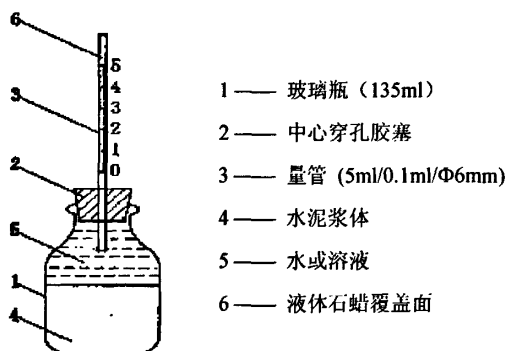


图 2-3 水泥-水体系减缩试验装置

Fig.2-3 Device of cement chemical shrinkage

2.2.8 力学性能的测定

水泥净浆强度实验采用模具为 20mm×20mm×20mm 六联试模，成型后进行标准水养，测试 3d、7d 和 28d 抗压强度。

2.2.9 微观测试

微观测试采用 X 射线衍射分析、热分析 DSC-TG 法、扫描电镜 SEM 等测试方法。

(1) 水化试样的制备

将水化试样制成 20mm×20mm×20mm 成的净浆小试块，标养到规定的水化龄期时，去除试件表面可能碳化的皮层，将内部小块取一部分敲成 2.5-5.0mm 小块，用无水酒精终止水化，以备扫描电镜测试；将另一部分水化样用无水酒精终止水化后，并研磨至一定细度，在 40℃下烘干至恒重后密封保存，以备 XRD 及 DSC-TG 测试。

(2) X 射线衍射分析(XRD)

X 射线衍射分析用来鉴定不同水泥试样的水化产物，本研究采用日本产 D/MAX-III型 X-ray 衍射仪进行测试，定性分析仪器参数如表 2-3 所示。

表 2-3 XRD 分析实验条件

电流	电压	靶	扫描范围	狭缝	步长	扫描速度	单色器
30mA	35kV	铜靶	5~60°	DS=SS=1° RS=0.3mm	0.02/步	10/分	石墨

(3) DSC-TG

采用德国 NETZSCH STA 449C 综合热分析仪,同时进行 DSC(差示扫描量热)与 TG(热重)分析。仪器测试参数为：炉内采用空气作为保护气体，仪器循环水温控制在 25℃，Al₂O₃ 作为参比样。升温制度为，起始温度为 25℃，以每分钟 20℃的升温速度升至 1000℃。

DSC-TG 是分析水泥水化机理最常采用的方法之一，它不仅可以对水泥水化产物进行定性分析，而且还能对相关水化产物进行较精确地定量分析。由水泥化学原理，普通硅酸盐水泥的水化产物 C-S-H 凝胶、钙矾石、氢氧化钙及由氢氧化钙碳化生成的碳酸钙都能由 DSC 曲线进行相关的定性分析。而且各水化产物的相对含量还可利用对应的 TG-DSC 曲线进行相关的定量分析。

第 3 章 侧链结构对聚羧酸减水剂性能影响

3.1 前言

减水剂对水泥粒子的分散性主要存在两种力的作用：静电斥力和立体排斥力作用。聚羧酸系减水剂中的羧基、聚醚支链等亲水基团主要通过吸附、分散、润湿、润滑等表面活性作用，使水泥粒子具有分散性和流动性，减少水泥粒子之间的摩擦力，降低粒子界面的自由能、增加水泥粒子的和易性，羧酸根离子使水泥粒子带负电荷，使水泥粒子间产生静电排斥力作用，水泥粒子得到分散，抑制水泥浆体的凝聚倾向，增大了水泥粒子与水的接触，以致水泥粒子充分水化，在水泥粒子扩散过程中，有利于游离水的释放，改善了和易性、减少了拌水量。

3.1.1 官能团理论

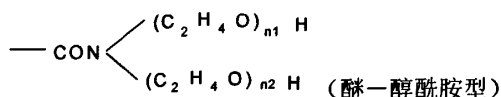
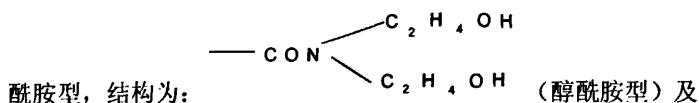
外加剂分子是由极性的亲水官能团和非极性的憎水部分组成。在极性亲水官能团中，所有的高性能外加剂，不是含 $-\text{SO}_3\text{H}$ ，就是含有 $-\text{COOH}$ ，或者同时有之。 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 官能团主宰着外加剂的关键性能，并反映出该外加剂所起的主要作用。据此，将 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及 $-\text{COOH}$ 定义为混凝土外加剂的主导官能团，将它所起的主要作用称为主导作用^[67]。主导官能团之外的官能团都是非主导官能团。非主导官能团有：醛基、酮基、酯基、酸酐基、酰胺基、羟基、醚基等，非主导官能团中O、N的存在有两种型式^[68、69、70、71]：

(1) 无反应活性的非主导官能团常以醚键、酯键、酰胺键型等型式存在。这三种键型属非离子型表面活性物质，可以单独一种或任意两种或三种同时与羧基或“羧酸—磺酸”组成高性能外加剂，这三种键型是

醚键型，结构为： $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ ，(聚氧乙烯型)

酯键型，结构为：

$$\text{COOCH}_2\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases} \quad (\text{多元醇型})$$



(2) 含有反应活性的基团如酸酐基、酯基、酰胺基等不饱和化合物和不饱和羧酸进行共聚可得到既有羧基又有反应活性基的共聚物。反应活性基在特定条件下即在混凝土的碱性介质条件下, 发生水解反应, 释放出含羧基的水解产物, 而达到分散缓凝保坍的目的。

3.1.2 聚羧酸分子结构特性

以加聚型高性能外加剂单元结构模型中最典型的情况来讨论, 即在磺酸、羧酸两主导官能团碳链间, 存在有一条属于非离子型表面活性物质的非主导官能团碳链。含羧基的主导官能团碳链中的羧基, 和三种不同键型中的一种有非主导官能团存在的碳链中间的非主导官能团, 生成分子内氢键, 分子便成梳形结构存在。分子内氢键是由分子内主导官能团羧基的AH或B与非主导官能团的B或AH生成, 当羧基主导官能团的碳链短于或等于非主导官能团所在的碳链时, 才会生成分子内氢键, 而存在于碳链终端未生成氢键的羧基余下的AH或B及非主导官能团余下的极性部分B、AH, 仍然是活性基, 会在水泥固-液界面上发生物理化学反应, 并使水泥水化反应进行到底。故分子内氢键的生成, 与羧基及非主导官能团有直接的关系, 也与两碳链的长短有关^[72, 73]。

在羧基与醚键型、羧基与酯键型、羧基与酰胺键型三种键型中, 比较醚键、酯键、酰胺键三种键型中的氧、氮与羧基生成分子内氢键时发现, 只有当主导碳链短于非主导碳链时, 主导、非主导碳链终端才会余下较多的活性基; 而在这三种键型中, 只有多元醇酯键与羧基生成分子内氢键才会有最多的活性基余下, 非主导链终端余下三个 AH, 主导链终端余下一个 B, 既有利于形成梳形结构, 又余下最多的链终端的活性基。从羧基看, 羧基中的 AH 或 B 可与同一分子里的醚键型、酯键型、酰胺键型碳链上的非主导官能团 B 或 AH 生成分子内氢键, 保证了外加剂分子梳形结构的生成与稳定。所以, 外加剂官能团的结构、活性与 AH、B 有关, 具体的说与酰基、羟基有关。含羧基的碳链在短于或等于非主导官能团所在的碳链时, 才能生成分子内氢键, 并使分子成梳形结构而存在, 以前者效果

为佳,三种键型中,又以多元醇的酯键型最为理想,活性最高^[74, 75]。从理论上说,如果酯基不是多元醇型的非离子型表面活性物质,而是一般的酯,尽管有梳形结构存在,但因酯基碳链终端无羟基存在,该碳链便无活性,不会对水泥产生吸附作用,也不会进一步影响水泥的水化反应。因此,功能就差。

3.2 侧链密度对聚羧酸减水剂性能影响

3.2.1 水泥净浆流动度

聚羧酸共聚物的减水效果主要取决于水泥颗粒的分散性和分散保持性^[76]。从表 3-1 可知,当 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)}$ 为 1 : 4 时,即聚羧酸减水剂侧链上接枝的聚氧乙烯基长侧链的密度最大时,具有最好的流动性;当 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)}$ 为 1 : 2 时,即聚羧酸减水剂侧链上接枝的短链羧基的密度最大时,水泥浆体的流动保持性最好。这主要是因为长侧链越多,空间位阻效应越大,水泥颗粒越不容易凝聚,从而使水泥浆体的塑性粘度越小,流动性越好;但是长侧链越多,减水剂在水泥颗粒表面就越难吸附,因此水泥浆体的流动度随时间的损失也就越大。

表 3-1 水泥净浆流动度

试样编号	流动度 (mm)			
	0h	0.5h	1h	2h
KH—6	240	235	220	215
KH—7	250	250	245	220
KH—8	270	255	250	200
空白样	140	—	—	—

聚羧酸减水剂的减水效果关键是大分子链上的中性聚氧乙烯基长侧链的空间位阻效应和羧基短侧链产生的静电斥力作用。长侧链有较大的空间位阻使其分散性得以提高,而短侧链则有较好的保塑性^[77]。因此,合理的控制长侧链与短侧链的比例,可以有效提高减水剂的分散性和分散保持性。

3.2.2 水泥净浆凝结时间

由图 3-1 可以看出：聚羧酸减水剂具有显著的缓凝作用，并且侧链上羧基与聚氧乙烯基所占的比例不同，水泥的凝结时间也不同。随着羧基密度的减少，初凝和终凝时间都有所延长，且延长的程度逐渐增大。

水泥的凝结取决于 C_3A 与石膏水化作用后反应物彼此交叉搭接所形成的网络结构^[78]。对比空白样而言，引入聚羧酸减水剂有效的延长了水泥的凝结时间。这主要是由于减水剂中羧基 ($-COO-$) 对 Ca^{2+} 的吸附、络合作用^[79]以及聚氧乙

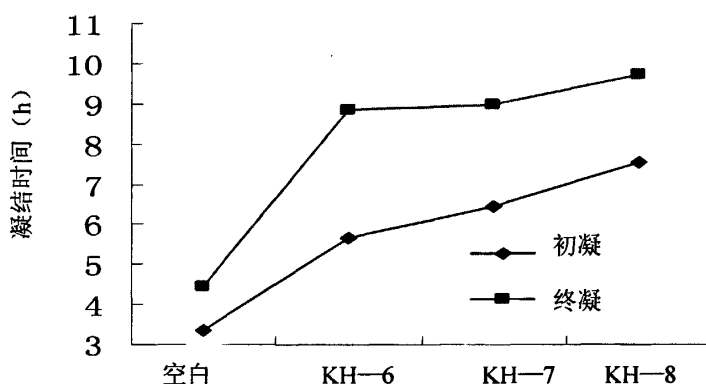


图 3-1 侧链对水泥凝结时间的影响

烯基($-OC_2H_4-$)的空间位阻效应。虽然聚羧酸减水剂中的羧基起到一定的缓凝作用，但是并不是侧链上接枝的羧基含量越高，缓凝效果越好。如图 3-1 中所示，当侧链上羧基与聚氧乙烯基接枝链的摩尔比为 1:2 时，凝结时间比 1:4 时短，主要原因一方面是由于($-COO-$)络合了大量的 Ca^{2+} 的吸附、络合作用^[67]以及聚氧乙烯基($-OC_2H_4-$)的空间位阻效应。虽然聚羧酸减水剂中的羧基起到一定的缓凝作用，但是并不是侧链上接枝的羧基含量越高，缓凝效果越好。如图 1 中所示，当侧链上羧基与聚氧乙烯基接枝链的摩尔比为 1:2 时，凝结时间比 1:4 时短，主要原因一方面是由于($-COO-$)络合了大量的 Ca^{2+} ，溶液中 Ca^{2+} 浓度较低，加速了石膏溶解析出 SO_4^{2-} ，促进了 AFt 的形成，由于 AFt 的架桥作用，促进水泥浆体凝结；另一方面侧链上羧基密度大，聚氧乙烯长链相对就较少，空间位阻效应较弱，不能很好的发挥其分散保持作用，因此，合理调整减水剂侧

链上接枝的羧基与聚氧乙烯基的比例，可以调节水泥浆体的凝结时间。

3.2.3 水泥净浆化学收缩值

图 3-2 反映了加入三种不同聚羧酸减水剂的水泥的化学收缩特性。从图 3-2 中可以看出：随着水化时间的延续，化学收缩的量逐渐增加；前期化学收缩发展较快，主要集中在水化第一天，此阶段水泥浆体基本保持塑性状态；水泥形成硬化体后水化发展趋缓。 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)} = 1 : 3$ 时化学收缩值略高于

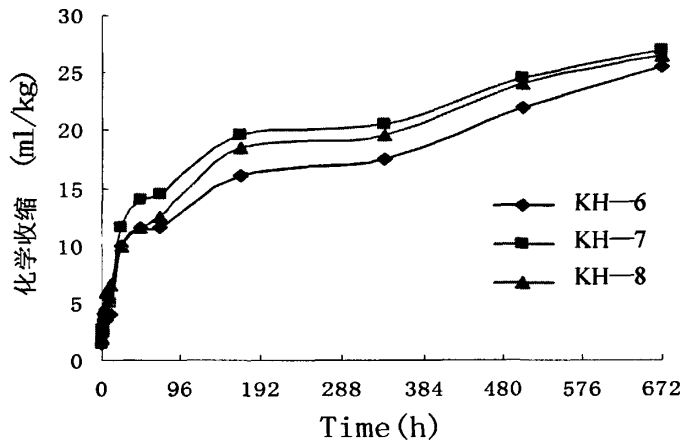


图 3-2 侧链对水泥化学收缩的影响

1 : 2 和 1 : 4 两组。羧基是聚羧酸减水剂的主要官能团，羧基的作用主要表现在一方面($-COO-$)与 Ca^{2+} 作用形成络合物，降低溶液中 Ca^{2+} 的浓度，延缓水化产物的形成从而抑制水化。另一方面由于络合物的形成，一定程度上加速了 C_3A 的溶解。对 1d~28d 的化学收缩来说，减水剂侧链上的羧基与聚氧乙烯基的摩尔比为 1 : 3 时，化学收缩最大。当 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)} = 1 : 2$ 时，羧基较多，对水泥水化的抑制作用表现比较明显，化学收缩较小；而当 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)} = 1 : 4$ 时，聚氧乙烯基侧链含量较多，在水泥颗粒表面较难吸附，对水化产生一定的屏蔽作用，从而延缓了水泥的水化，化学收缩也较小。因此，合理调整($-COOR$)与($-OC_2H_4-$)的比例，可控制水泥早期的化学收缩。

3.2.4 侧链对 Ca^{2+} 浓度的影响

水泥拌水后会产生一系列复杂的物理化学变化， Ca^{2+} 浓度的变化可以反映水

泥水化的程度。表 3-2 是聚羧酸减水剂对 Ca^{2+} 浓度的影响，通过测定水化 1min 和 1h 的浆体抽滤液中 Ca^{2+} 浓度来说明水泥水化前期（水泥浆体基本保持塑性状态时）减水剂对水泥水化程度的影响。从表 3-2 中可以看出，当侧链上接枝的羧基与聚氧乙烯基的摩尔比值为 1：3 时， Ca^{2+} 浓度相对空白样和其他两组略高，说明此时水泥的水化程度较高；除了 $n_{(-\text{COOR})} : n_{(-\text{OC}_2\text{H}_4-)} = 1 : 3$ 一组水化 1h 的 Ca^{2+} 浓度比水化 1min 的 Ca^{2+} 浓度略有升高，其他两组包括空白样的 Ca^{2+} 浓度都有所降低，这说明当聚羧酸减水剂侧链上接枝的羧基与聚氧乙烯基摩尔比为

表 3-2 聚羧酸减水剂对 Ca^{2+} 浓度的影响

试样编号	Ca^{2+} 浓度(mg/L)	
	1min	1h
KH—6	226.8	204.0
KH—7	236.5	253.8
KH—8	216.4	189.5
空白样	167.1	140.9

1：3 时，相对更能促进水泥颗粒的溶解。不含减水剂时，水泥颗粒逐渐团聚，水化活点较少，水化程度较低；当羧基与聚氧乙烯基的摩尔比为 1：2 时，羧基含量较多，由于 $(-\text{COOR})$ 的吸附、络合从而使 Ca^{2+} 的浓度相对较低；当羧基与聚氧乙烯基的摩尔比为 1：4 时，由于长侧链空间位阻和水膜保护，一定程度上也阻碍了 Ca^{2+} 的溶出；当羧基与聚氧乙烯基的摩尔比为 1：3 时，水泥颗粒分散较好，水泥的水化活点较多，因此 Ca^{2+} 的溶出量较多。

3.2.5 侧链对水泥水化产物的影响

将掺有不同侧链密度的聚羧酸减水剂 1d、28d 龄期的水泥硬化浆体进行 XRD 分析，分析结果如图 3-3 所示。从图中可以看出： $n_{(-\text{COOR})} : n_{(-\text{OC}_2\text{H}_4-)} = 1 : 4$ 时，1d 和 28d 水化样 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰明显减弱，说明 $(-\text{OC}_2\text{H}_4-)$ 量增加到一定程度可以有效抑制 C_3S 的水化；当侧链上接枝的 $n_{(-\text{COOR})} : n_{(-\text{OC}_2\text{H}_4-)} = 1 : 3$ 时，1d 和 28d 的水化样都具有极其明显的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰，这说明当聚羧酸减水剂侧链上接枝的羧基短链与聚氧乙烯长链的密度之比为 1：3，最能促进 C-S-H 的生成，水化程度较高。这与化学收缩的结果基本一致。

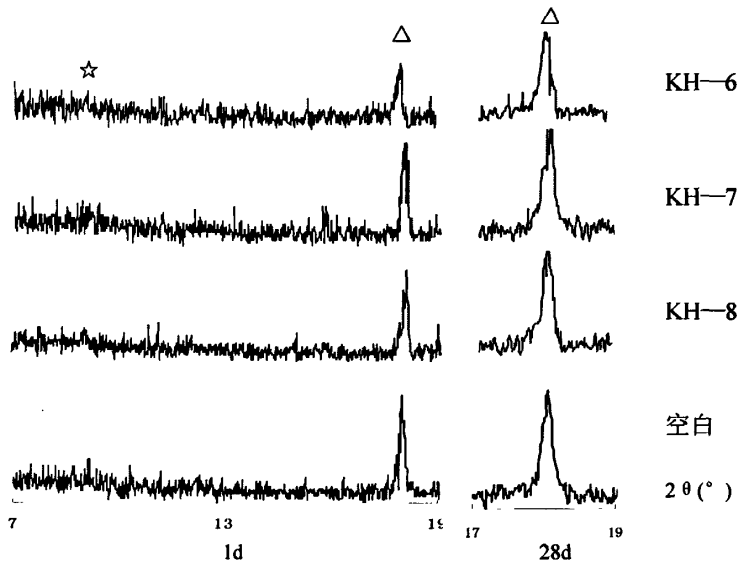


图 3-3 硬化水泥浆体的 XRD 图谱
 Δ — Ca(OH)_2 $\star$ —AFt

3.2.6 结论

- (1) 随着侧链上聚氧乙烯基密度的增大，凝结时间延长，水泥浆体的流动性增大，分散效果增强，而分散保持性逐渐减小。
- (2) 当 $n_{(-\text{COOR})} : n_{(-\text{OC}_2\text{H}_4-)} = 1 : 3$ 时。水化 1min 和 1h 的水泥塑性浆体溶液中的 Ca^{2+} 浓度较高，水泥颗粒的水化活点较多，有利于水化的进行；水泥净浆的 28d 化学收缩值最大。
- (3) XRD 分析也显示，当 $n_{(-\text{COOR})} : n_{(-\text{OC}_2\text{H}_4-)} = 1 : 3$ 时，1d、28d 龄期的水泥硬化浆体的 Ca(OH)_2 衍射峰最明显，水化程度较高。
- (4) 合理的控制 $(-\text{COOR})$ 与 $(-\text{OC}_2\text{H}_4-)$ 的摩尔比，可以提高聚羧酸减水剂的分散性及分散保持性，调整水泥的凝结时间以及早期的化学收缩特性。

3.3 侧链长度对聚羧酸减水剂性能影响

3.3.1 水泥净浆流动度

减水剂对水泥粒子存在两种力的作用：静电斥力和空间位阻作用。研究表明，聚氧乙烯基侧链的空间位阻是聚羧酸减水剂对水泥粒子分散性影响的主要因素。掺减水剂加水拌和处于塑性的这一段时间内，水泥浆体处于溶解—溶解平衡期，此阶段是减水剂分子对水泥颗粒分散和分散保持的主要作用期，通过测定这一阶段的流动度，可以评价减水剂分子对水泥颗粒的分散及分散保持能力。

表 3-3 水泥净浆流动度

试样编号.	初始流动度 (mm)	1h 流动度 (mm)	3h 流动度 (mm)
空白	130	—	—
KH-1	230	230	195
KH-2	235	220	185
KH-3	245	210	170
KH-4	255	190	160
KH-5	260	170	150

从表 3-3 中可以看出，掺减水剂后，水泥净浆的初始塑性和塑性保持性增强。另外，初始水泥净浆流动度随侧链长度的增加而增加，而流动度损失也随侧链长度的增加而增大，说明接枝长侧链有较好的分散作用，短侧链有较好的分散保持性。因为相同质量的共聚物，侧链分子量越长，支链数量相对减少；侧链分子量越小，侧链接枝密度越大。对于长侧链，有较强的空间位阻作用，因此对水泥颗粒有较好的分散效果；而颗粒分散效果越好，水与颗粒接触点变多，水化活点增多，一定程度上会促进水化，另外长侧链接枝密度较小，对水化的屏蔽作用较弱，因此流动性损失变大。而对于短侧链，尽管空间位阻作用相对较弱，但接枝密度较高，支链深入液相中，形成连续水膜，一方面分散颗粒，另一方面增加水化层的稳定性，颗粒水化延迟，因此净浆流动度损失较小。

3.3.2 水泥净浆凝结时间

初凝和终凝时间段为水泥浆体结构成型期，此过程中，C3A 进一步水化，C3S 水化加速，凝结时间的快慢一定程度上反映了 C3A 和 C3S 的水化情况。本实验中测得的凝结时间如表 3-4 所示。

表 3-4 水泥净浆凝结时间

试样编号.	初凝时间 (min)	终凝时间 (min)
空白	195	235
KH-1	395	595
KH-2	380	570
KH-3	325	505
KH-4	290	485
KH-5	255	435

从表 3-4 中实验数据可看出，与空白样相比，初凝和终凝的时间都有较大的延迟，可看出 KH 对 C3A 和 C3S 水化的抑制作用是很明显的，随着侧链长度的增加，初凝和终凝的时间都逐渐缩短，说明 KH 对水泥水化抑制作用随侧链长度的增加而降低，即对 C3A 和 C3S 的水化抑制作用随侧链长度的增加而减小。

3.3.3 水泥净浆电阻率

水泥基材料的电阻率随水泥水化时间的变化而改变，反映的是水泥矿物的溶解、离子的传输与水化硅酸钙凝胶的沉积过程，因此可用来描述水泥基材料水化过程、判断矿物外加剂和化学外加剂等对水泥水化的影响。

图 3-4 反映了水泥水化三个阶段的电阻率情况：①溶解平衡期；②结构形成期；③结构稳定期。电阻率的变化直接反映了水泥水化程度及结构的形成过程，此三个阶段的电阻率变化是很明显的。从图 3-4 中可看出，与空白样相比，掺 KH 的溶解平衡期时间要长，而且电阻率在结构形成和稳定期明显低于空白样，说明 KH 对水泥水化的抑制作用及结构形成的延迟作用是很明显的。随着侧

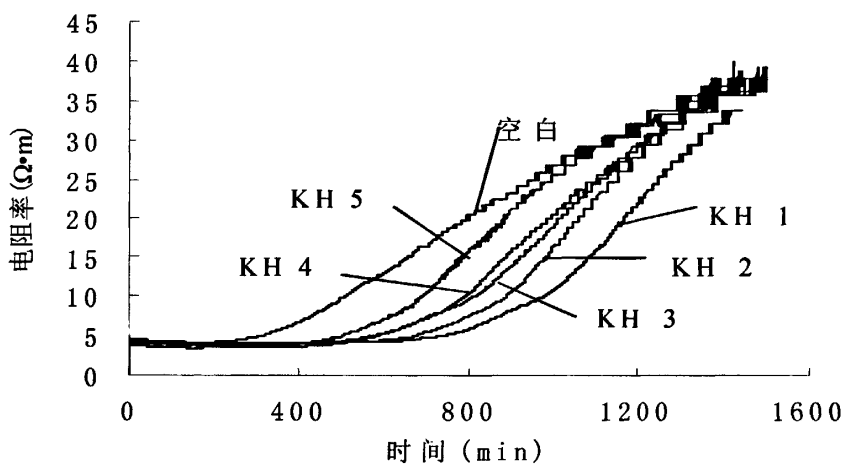


图 3-4 电阻率

链长度的增加，溶解平衡期持续时间减小，结构形成加快，由于侧链较长时，分散能力增加，而对水化抑制能力降低，水化产物的结晶接触点相对增加，浆体结构形成较快；侧链较短时，水化抑制能力较强，浆体可以较长时间保持塑性，有效抑制结构形成。这与凝结时间的结论是一致的。

3.3.4 水泥净浆化学收缩值

通过测定水化过程中化学减缩的大小，可间接地描述水泥的水化速度与水化程度。本论文测试了不同侧链长度的聚羧酸减水剂对水泥净浆化学收缩值，并与空白样进行了比较，结果如图 3-5 所示：

掺 KH 后, 1~28d 化学收缩值要比空白样低, 说明 KH 对水泥矿物水化的抑制作用是很明显的。比较掺不同侧链长度减水剂分子水泥浆体的化学收缩值, 随着侧链长度的增加, 浆体化学收缩值增大, 说明长侧链有利于促进后期矿物的水化。这是因为侧链越长, 前期分散性好, 体系自由水增多, 而水化抑制作用较弱, 水泥水化的溶解平衡期缩短, 一定程度上促进了 C3A、C3S 矿物水化。

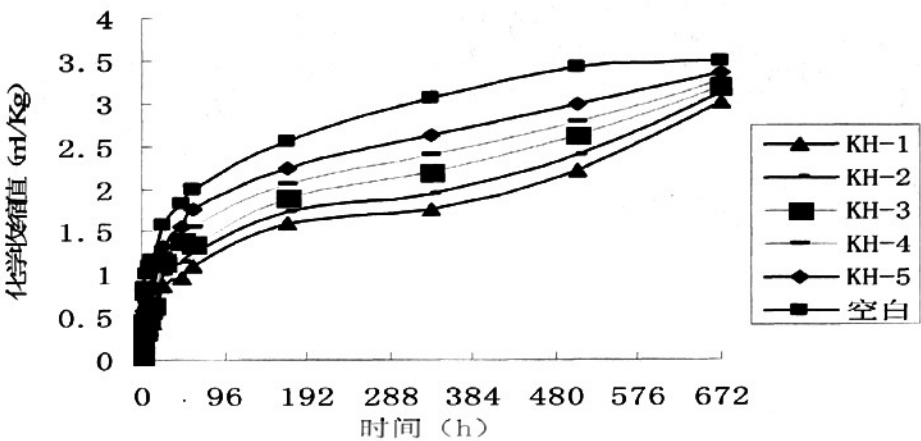


图 3-5 化学收缩值

3.3.5 砂浆抗压强度

图 3-6 为掺不同侧链长度减水剂的砂浆力学性能, 从图 3-6 的实验数据可以

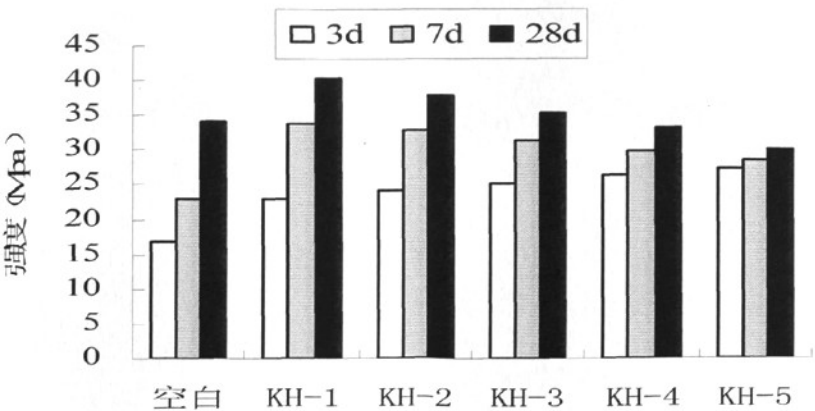


图 3-6 砂浆强度值

看出，掺 KH 后，砂浆的力学性能要明显好于空白样。且随着侧链的增长，3d 的抗压强度值呈上升趋势，这是由于短侧链的分散保持性要好于长侧链，致使浆体结构形成较慢，因而强度偏低；而 7d、28d 的抗压强度值呈下降趋势，这是由于短侧链较好的分散保持性，使得砂浆结构更加密实，因而强度较高。

3.3.6 侧链对水泥水化产物的影响

如图 3-7 所示，随着侧链的增长，水泥水化 1d 和 28d 的 AFt 衍射峰相差不多，而 CH 的衍射峰依次增强。另外，与空白样相比，水化 1d 时，掺 KH 减水剂后的 AFt 衍射峰要低一些，随着侧链的增长，CH 的衍射峰依次增强；水化 28 天，掺 KH 减水剂后的 CH 衍射峰随侧链增长而变大，到 KH-4 和 KH-5 时，CH 衍射峰反而比空白样的要高。由此可见，在水泥水化初期，KH 减水剂抑制了

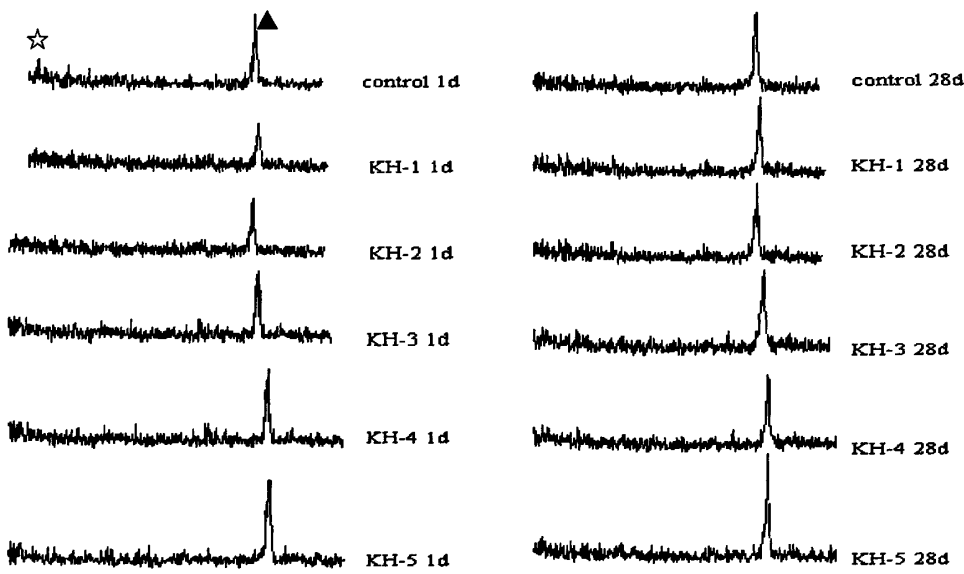


图 3-7 水化 1d, 28d 的 XRD 分析
Fig.3-7 Hydration of 1 day and 28day's XRD
☆—AFt ▲—CH

C3A 和 C3S 的水化，随着侧链的增长，KH 减水剂对水泥水化的抑制作用依次减弱。水化 28 后，KH-4 和 KH-5 的 CH 衍射峰比空白样的要高，这可能是由于，随着水化的进行，侧链越长的 KH 减水剂分子随着水化的进行，更容易逐渐嵌入水化产物中，其抑制作用消失，而又由于 KH 减水剂的减水效应，体系内存

在大量的自由水,使得水化程度提高,一定程度上促进了水化,因此 CH 衍射峰比空白样的要高。

3.3.7 结论

(1) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1:3 时,随着 KH 侧链的增长,减水剂分子对水泥颗粒的分散性增大,分散保持性降低。

(2) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1:3 时,随着 KH 侧链的增长,水泥净浆初始流动度增大,但经时损失也增大;初凝和终凝的时间依次缩短;化学收缩和电阻率值逐渐变大;水泥砂浆 3d 的抗压强度值呈上升趋势,7d、28d 的抗压强度值呈下降趋势。

(3) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1:3 时,水泥水化初期, KH 抑制了 C3A 和 C3S 的水化,侧链越长, KH 对水泥水化的抑制作用越弱。

(4) 通过适当控制聚羧酸减水剂侧链长度,可以调节减水剂对水泥水化历程的影响。

(5) 从 XRD 图可看出, CH 衍射峰随着侧链的增长而增强,最后比空白样还高,因此通过控制侧链长度,可以控制水化情况,当侧链长度达到一定值时, KH 减水剂可以促进水泥后期水化和结构的形成。

3.4 本章小结

(1) 随着侧链上聚氧乙烯基密度的增大,凝结时间延长,水泥浆体的流动性增大,分散效果增强,而分散保持性逐渐减小。

(2) 当 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)} = 1:3$ 时。水化 1min 和 1h 的水泥塑性浆体溶液中的 Ca^{2+} 浓度较高,水泥颗粒的水化活点较多,有利于水化的进行;水泥净浆的 28d 化学收缩值最大。

(3) XRD 分析也显示,当 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)} = 1:3$ 时, 1d、28d 龄期的水泥硬化浆体的 $Ca(OH)_2$ 衍射峰最明显,水化程度较高。

(4) 合理的控制 $(-COOR)$ 与 $(-OC_2H_4-)$ 的摩尔比,可以提高聚羧酸减水剂的分散性及分散保持性,调整水泥的凝结时间以及早期的化学收缩特性。

(5) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1:3 时,随着 KH 侧链的增长,减水剂分子对水泥颗粒的分散性增大,分散保持性降低。

(6) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1: 3 时, 随着 KH 侧链的增长, 水泥净浆初始流动度增大, 但经时损失也增大; 初凝和终凝的时间依次缩短; 化学收缩和电阻率值逐渐变大; 水泥砂浆 3d 的抗压强度值呈上升趋势, 7d、28d 的抗压强度值呈下降趋势。

(7) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1: 3 时, 水泥水化初期, KH 抑制了 C3A 和 C3S 的水化, 侧链越长, KH 对水泥水化的抑制作用越弱。

(8) 通过适当控制聚羧酸减水剂侧链长度, 可以调节减水剂对水泥水化历程的影响。

(9) 从 XRD 图可看出, CH 衍射峰随着侧链的增长而增强, 最后比空白样还高, 因此通过控制侧链长度, 可以控制水化情况, 当侧链长度达到一定值时, KH 减水剂可以促进水泥后期水化和结构的形成。

第 4 章 聚羧酸减水剂性能及应用技术研究

4.1 分子结构优化设计

高效减水剂的分散和分散稳定性主要取决于它的静电斥力和空间立体效应。根据 DLVO 理论,水泥粒子在静电斥力的作用下分散而获得较高的减水率,但随着时间延长,减水剂被水泥消耗,静电斥力作用减弱,造成水泥颗粒凝聚,混凝土坍落度损失大。在梳型聚合物的主链上引入羧基与磺酸基来提供静电斥力,在侧链引入不同长度的聚乙二醇醚类,这种侧链易形成亲水性的立体保护膜,既可以提高分散性,又能够提供分散保持性,降低混凝土的坍落度损失。通过极性基与非极性基的比例调节引气性,一般非极性基比例不超过 30%;通过调节聚合物分子量增大减水性、质量稳定性;调节侧链分子量,增加位阻作用而提高分散保坍性能^[79]。

本研究在第 3 章中研究的基础上,适当调节侧链结构,合成了一种聚羧酸减水剂记为 KH,并对该减水剂 KH 进行了一系列的实验研究,实验结果如下。

4.2 实验结果及讨论

4.2.1 减水剂的匀质性实验

表 4-1 为高分子共聚物减水剂的匀质性指标。从表中可以看出,自制聚羧酸减水剂 KH 的 PH 值适中、氯离子和碱含量都很低,

表 4-1 减水剂的匀质性指标

减水剂	颜色	固含量（%）	PH 值	碱含量（%）	氯离子（%）
KH	红棕色	19.8	7	1.4	小于 0.01
进口 1	浅黄色	20.4	6.5	2.0	小于 0.01
进口 2	褐色	19.1	7	1.9	小于 0.01
进口 3	浅黄色	19.9	7	1.7	小于 0.01
国产 1	褐色	21	6.5	2.1	小于 0.01
国产 2	浅黄色	21.6	7.5	2.5	小于 0.01
国产 3	无色	20.7	7	1.85	小于 0.01

4.2.2 减水剂水泥胶体体系动电性质

图 4-1 为掺加不同减水剂的水泥胶体 ζ 电位图，从图中可以看出一方面聚羧酸系减水剂与萘系减水剂作用机理的不同，另一方面可以看出，自制聚羧酸减水剂 KH 的 ζ 电位绝对值要比其国产和进口聚羧酸减水剂要高。

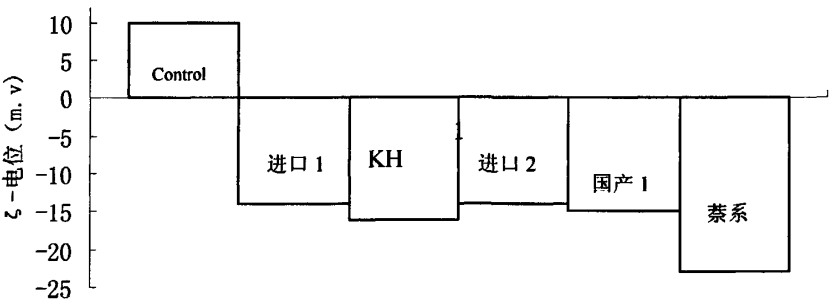


图 4-1 不同减水剂的 ζ 电位

4.2.3 化学收缩

图 4-2 描述了不同减水剂在不同掺量下对水泥浆体化学收缩的影响规律。从图 4-2 中可以看出，随着减水剂掺量的增加，化学收缩值是逐渐变小的。与空白相比，木钙可使化学收缩降低 5~10%，萘系减水剂可降低 10~18%，聚羧酸可降低 20%~40%。说明自制聚羧酸减水剂在对水泥浆体初期的结构形成中，抑制作用要优于木钙和萘系。

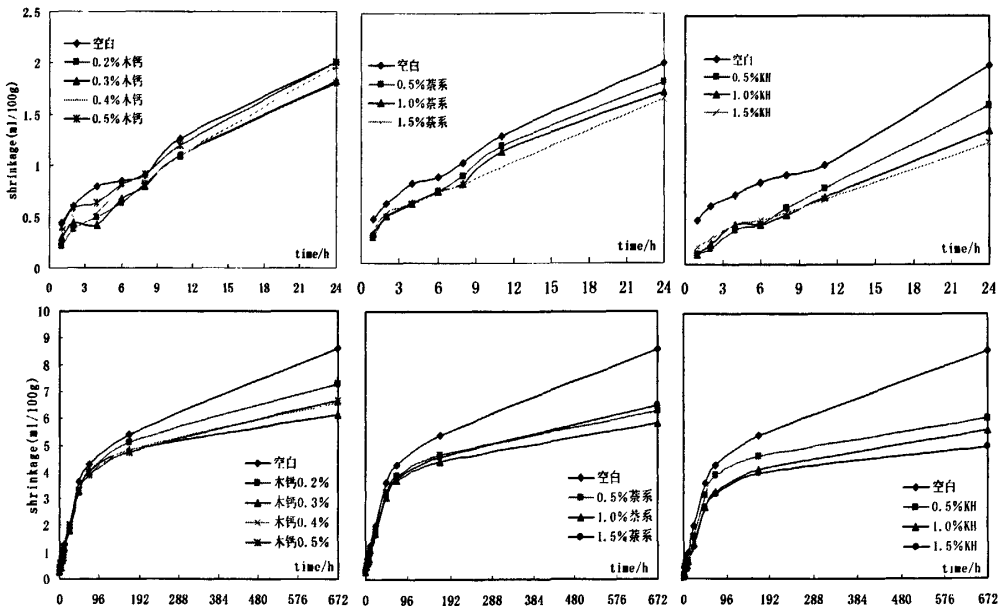


图 4-2 减水剂对化学收缩的影响

4.2.4 水泥水化热-电性能分析

图 4-3 研究了自制减水剂同其它减水剂对水泥浆体水化热性能的影响规律。由图可知，聚羧酸系减水剂对水泥水化热历程的调控作用较强，自制 KH 与进口 1 产品性能相差不大。由于吸附与空间位阻效应，聚羧酸系减水剂阻碍了矿相最初离子的释放，进而延缓水化反应的进行。与萘系减水剂相比，初期水化速度加快，诱导期延长，加速期滞后，放热范围宽化，相同掺量下，聚羧酸系减水剂与水泥的适应性比萘系减水剂好，使浆体在较长时间内保持塑性状态。

水泥水化热问题一直是困扰大体积混凝土的难题，虽然在水利工程中采用了骨料预冷、加冰、通水冷却等各种各样的国际通行温控措施来减少温度裂缝的产生。但是这些措施是借助外部条件的降温，无法从水泥水化本身解决，仍然存在一定的弊端。比如通水冷却，冷却管的埋设是在每一仓混凝土的底部，而不是均匀布置在混凝土中，这样对于底部混凝土的水化温升能起到一定的效果，但对于中上部混凝土便无能为力；一般来讲，防止温度裂缝主要采取控制混凝土内外温差不超过 25℃，但在混凝土内部由于冷却管的作用，肯定存在温度梯度，是否会引起温度裂缝，至今尚未进行过研究。而自研的 KH 减水剂可以降低水化热，延缓放热峰，有效减小混凝土因为水化温差而引起的开裂。

如图 4-4 研究了 KH 减水剂同萘系、和国外进口聚羧酸减水剂对水泥浆体电阻率的影响规律。由图可知，聚羧酸减水剂使水泥颗粒的最初水化减慢，电

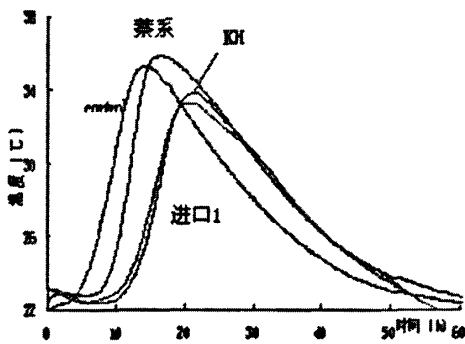


图 4-3 减水剂对水化热的影响

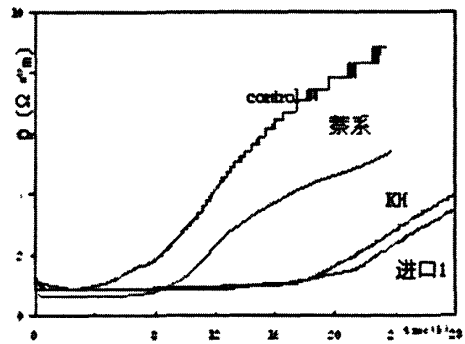


图 4-4 减水剂对电阻率的影响

阻率值较高，进入诱导期的时间推迟，并且诱导期延长，诱导期结束后，结构形成较快。另外，自制 KH 减水剂与进口 1 减水剂对水泥浆体的电阻率曲线极为相似。水化反应初期，由于聚羧酸系减水剂对水泥的高分散性，促使水泥粒子分散，促进了初期水化反应，其后由于其初始水化物膜的增厚及其空间位阻效应，阻碍了水泥水化及水泥粒子的凝聚，并由于聚羧酸系减水剂中缓凝组分的缓凝作用，因而水泥浆体的溶解平衡期延长，结构形成期及稳定期电阻率变化较小，水泥浆体在较长时间内保持塑性状态。这与从热性能角度方面所表述的水化热降低、放热峰延时、放热峰变宽是一致的。

4.2.5 减水率实验

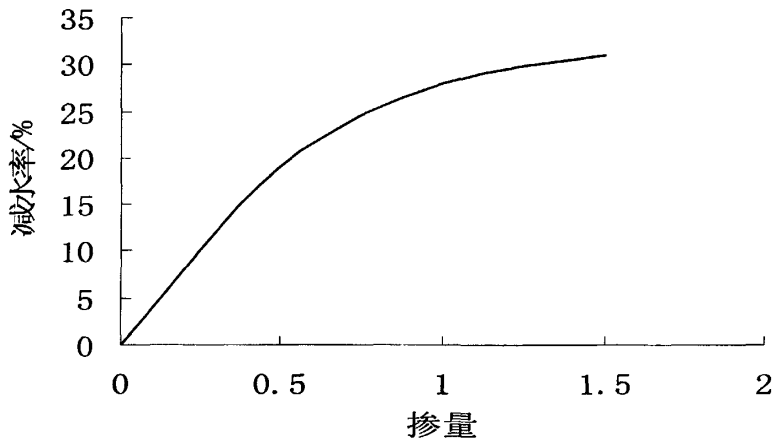


图 4-5 混凝土减水率曲线

图 4-5 为掺加自制减水剂的混凝土减水率曲线示意图，从图中可以看出，自制减水剂掺量为 1% 时，减水率超过 25% 以上，掺量为 1.5% 时，减水率高达 30% 以上。

4.2.6 净浆流动度实验

图 4-6 为自制减水剂 KH 与国内外减水剂净浆流动度比较情况，从图中可以看出，当掺量为 1%，使用海岛水泥时，KH 的净浆流动度可达到 290mm，1h 基本无损失；使用其它水泥时，净浆流动度都在 260 以上，而且 1h 经时损失都在 20% 以内。比较之下可以看出，KH 聚羧酸减水剂具有较好的分散性和分散保持性，以及较好的适应性，其性能明显优于国产聚羧酸减水剂，与国外优秀产品性能相当。

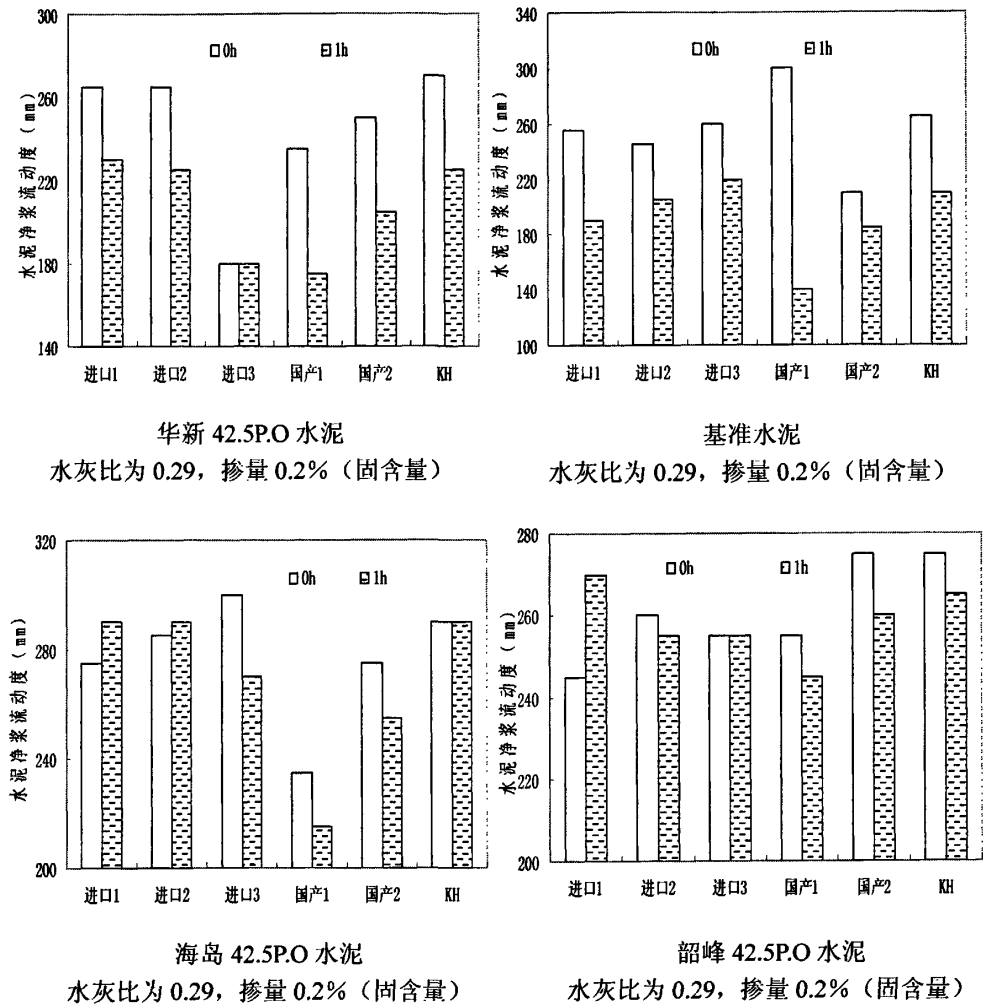


图 4-6 净浆流动度性能比较

4.2.7 砂浆实验

表 4-2 砂浆性能试验

编号	水泥	砂	减水剂	扩展度 /mm	7d 抗折 /MPa	7d 抗压 /MPa	28d 抗折 /MPa	28d 抗压 /MPa
1	450	1350	—	180	4.5	21.9	8.3	32.3
2	450	1350	进口 1	195	6.6	37.4	9.0	41.1
3	450	1350	进口 2	185	6.1	31.8	7.6	37.0
4	450	1350	KH	190	6.5	36.4	8.5	40.5

分别掺加 1% 的自制 KH 减水剂、进口减水剂 1 和进口减水剂 2 配制砂浆，由表 4-2 可知，掺加减水剂的砂浆 7d 抗折抗压强度和 28d 抗折抗压强度均高于未掺减水剂的空白样，自制 KH 减水剂优于进口减水剂 2，且与进口减水剂 1 性能相当。

4.3 混凝土试验

4.3.1 KH 减水剂在 C20~C35 混凝土中的应用

表 4-3 混凝土性能试验配合比

编号	水泥品种	每 M ³ 混凝土材料用量 (kg)				
		水泥	FA	砂	石	水
1	海岛 42.5 级普通硅酸盐水泥	231	94	796	1023	195
2		225	100	796	1023	188
3		269	85	772	1025	195
4		260	94	772	1025	188
5		315	91	748	1031	195
6		260	94	772	1025	188
7		320	93	719	1042	190
8		310	103	719	1042	182

表 4-4 混凝土试验结果

编号	外加剂（%）		坍落度（cm）		抗压强度（MPa）		
	种类	掺量（%）	初始	1h	7d	28d	
1	C20	萘系	1.8	170	100	15.2	22.4
2		KH	0.9	200	190	14.1	21.5
3	C25	萘系	1.8	165	110	23.6	30.3
4		KH	0.85	195	185	21.5	29.5
5	C30	萘系	2.0	165	40	32.9	43.5
6		KH	0.85	220	185	28.5	36.4
7	C35	萘系	2.2	170	90	35.5	48.5
8		KH	1.1	215	190	33.7	48.5

从表 4-3、4-4 中实验数据比较可以看出，KH 掺量仅为萘系的一半，综合性能要优于萘系，而目前自制 KH 聚羧酸减水剂的价格还不到萘系的一倍。因此，无论从性能还是价格，自制 KH 聚羧酸减水剂都有很大的优势取代萘系减水剂。

4.3.2 KH 减水剂在 C40 混凝土中的应用

表 4-5 混凝土性能试验配合比

编号	水泥品种	每 M ³ 混凝土材料用量（kg）				
		水泥	FA	砂	石	水
1, 2	武汉凌云 42.5 级普通 硅酸盐水泥	435	0	720	1060	175
3, 4, 5, 6	武汉一冶“三垒” 42.5 级普硅水泥	310	125	720	1060	175
7, 8	华新 42.5 级复合硅酸 盐水泥	310	125	720	1060	155

表 4-6 混凝土试验结果

编号	外加剂（%）		坍落度（cm）		抗压强度（MPa）	
	种类	掺量（%）	初始	1h	3d	28d
1	进口聚羧酸减水剂 1	0.8	21	21	18.8	42.4
2	KH	0.8	21	20	19.5	41.5
3	国产聚羧酸减水剂	0.8	20	13	17.3	40.1
4	台湾聚羧酸减水剂	1.0	19	17	19.5	42.5
5	进口聚羧酸减水剂 1	1.0	17	17	19.2	43.0
6	KH	1.0	17	16	18.5	42.4
7	进口聚羧酸减水剂 1	1.2	23	22	34.7	46.1
8	KH	1.2	22	20	34.0	45.3

4.3.3 KH 减水剂在 C55 混凝土中的应用

表 4-7 混凝土性能试验配合比

编号	水泥品种	每 M3 混凝土材料用量（kg）				
		水泥	FA	砂	石	水
1, 2	亚东 42.5 级普硅水泥	310	140	720	1090	140
3, 4	华新 42.5 级普硅水泥	310	140	720	1090	140

表 4-8 混凝土试验结果

编号	外加剂（%）		坍落度（cm）		抗压强度（MPa）	
	种类	掺量（%）	初始	1h	3d	28d
1	进口聚羧酸减水剂 1	1.4	21	19	34.8	60.1
2	KH	1.3	22	21	31.0	62.4
3	进口聚羧酸减水剂 1	0.85	17	15.5	39.6	60.2
4	KH	0.85	17	15	32.0	61.9

4.3.4 KH 减水剂在高强混凝土中的应用

表 4-9 混凝土性能试验配合比

编号	水泥品种	每 M ³ 混凝土材料用量 (kg)				
		水泥	FA	砂	石	水
1, 2	用华新 52.5 级普通硅酸盐水泥	410	112	713	1060	130

表 4-10 混凝土性能试验结果

编号	外加剂 (%) (30%)		坍落度 (cm)		抗压强度 (MPa)	
	种类	掺量 (%)	初始	1h	3d	28d
1	进口聚羧酸减水剂 1	1.5	15	9.5	55.8	82.0
2	KH	1.5	15.5	8.5	54.1	79.7

从表 4-5、4-6、4-7、4-8、4-9、4-10 可以看出，KH 减水剂对不同水泥有较好的适应性，在较低的掺量下，具有很好的分散性和分散保持性。由表中数据，当掺量在 0.8%~1.5%之间时，KH 减水剂性能优于国产减水剂，减水率高，且坍落度损失小，与进口聚羧酸减水剂相比，性能相当，某些性能还优于进口产品。在配置高强混凝土时，与进口产品性能相当，由此可以看出，自制 KH 减水剂在同类产品中性能方面已经与国外主流产品相当，可满足不同等级混凝土要求。目前，自制减水剂已成功应用于多家搅拌站，如海南海岛、湖北宜昌大兴、武汉中村、武汉固德、武汉建安、武汉鑫祥、武汉博磊等搅拌站。

4.4 本章小结

通过对优化合成的 KH 聚羧酸系减水剂进行一系列性能测试，并同萘系和进口聚羧酸减水剂比较，得出以下结论：

- (1) 自制聚羧酸减水剂碱含量 1.4%，低于国内外聚羧酸减水剂。
- (2) 自制聚羧酸减水剂对第二放热峰有明显的消峰、延峰作用，抑制初期水化，延缓结构形成，能有效减小混凝土因为水化温差而引起的开裂。
- (3) 自制聚羧酸系减水剂掺量小、减水率高。在掺量为 1%时，减水率超过 30%，优于国产聚羧酸减水剂，与进口聚羧酸系减水剂性能相当。
- (4) 由自制聚羧酸系减水剂配制的混凝土，坍落度损失小、混凝土材料不离析、粘聚性好；综合性能明显优于萘系减水剂及国内聚羧酸减水剂，自制 KH

减水剂在同类产品中性能与国外主流产品相当，可满足不同等级混凝土要求。
已成功应用于多家混凝土搅拌站。

第 5 章 机理分析

5.1 不同减水剂对水泥初始水化热—电性能的影响

水泥水化历程研究以水化热方法为主,并建立了理论假说及经典模型^[80, 81, 82]。但水化热只反映水泥矿物化学反应所伴随的现象之一——反应热,并不能描述水泥水化初始结构的形成状态;甚至在某些情况下,这二者之间存在不一致性。另外,在环境及性能调整条件下,水泥材料组份趋于多元化,多组份作用使水泥水化反应、结构形成和发展的过程更为复杂^[83, 84],这种不一致性表现更为突出,单一的热学模型不能准确描述水泥水化结构形成历程。本文通过测试水泥水化初期的宏观热学效应及电阻率变化,为水泥水化早期结构形成及水化历程提供一种新的结构参数。

在水化过程中,水泥各组份水化速率不同,水化产物不同,水化过程中的热释放也不同,结构的形成与发展也有所不同,经过大量的试验,所得的电阻率变化曲线具有一致的变化趋势和规律特征,建立水泥水化初始结构形成模型,从图中可看出水泥水化初始结构形成模型可分为三个阶段(对应拐点特点见图 5-1 中电阻率曲线):

①溶解-溶解平衡期:加水拌和之后的几十分钟内出现电阻率的陡降峰,随后出现电阻率平衡阶段,水化放热也迅速出现第一放热峰,而后出现无放热现象的诱导期,在这一阶段浆体处于塑性状态;

②结构形成期:电阻率迅速增长,水化热也达到第二放热高峰,结构迅速搭

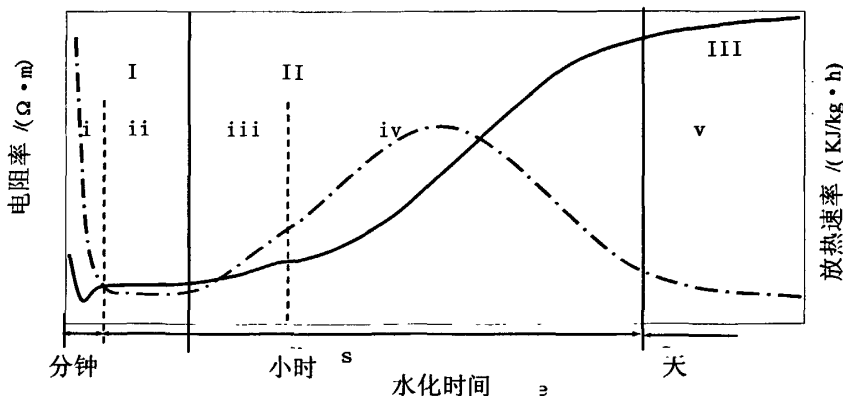


图 5-1 水泥水化热—电模型示意图

建，浆体经过初凝、终凝，开始具有一定的力学强度；

③结构稳定期：一定时间后，电阻率的增长不明显，趋于达到稳定值，结构基本形成，水化放热处于衰减。

图 5-2 描述了三种减水剂对水泥水化温升曲线的影响规律。减水剂的加入促进第一放热峰的增长。第一放热峰一般出现与 C_3A 初期的迅速水化及固液相湿润热等因素密切相关。

随着减水剂掺量的增加，一方面溶液表面张力稍微降低、减水剂吸附抑制水泥水化，导致 σ 、 Q 水化降低，但减水剂使聚凝状颗粒迅速分散，颗粒之间的接

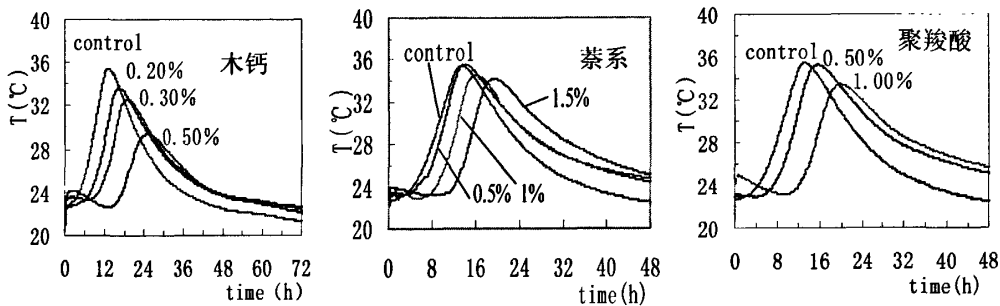


图 5-2 减水剂水化温升的影响

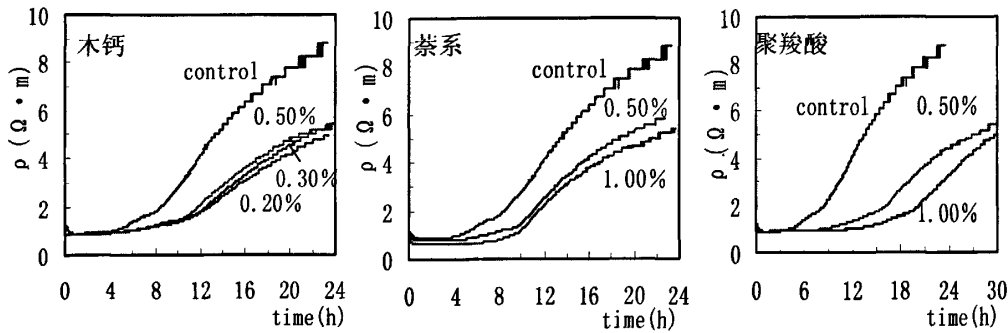


图 5-3 减水剂对电阻率的影响

触点大量减少，颗粒与水相容性更好，润湿表面积快速增加，因此释放更多的润湿热，宏观上表现为第一放热峰的增长。

第二放热峰来源于 C_3S 、 C_2S 的进一步水化引起的。减水剂的加入延缓、削弱第二温峰，且作用效果随掺量的增加而增加，且对第二温峰的延峰、削峰作用：聚羧酸>萘系>木钙。

图 5-3 描述了三种减水剂对水泥水化电阻率的影响规律。减水剂的掺入抑

制水泥水化, 而延缓结构形成, 使水泥浆体的溶解平衡期更为延长, 水泥浆体可以较长时期处于塑性状态, 且抑制能力随掺量的增加而增加, 作用效果: 聚羧酸 > 萘系 > 木钙。

5.2 减水剂对水泥浆体化学收缩的影响

在水化过程中, 水泥矿物转变为水化产物, 固相体积逐渐增加, 但水泥-水体系的总体积却在不断减小。由于这种体积减缩是因化学反应所致, 故称化学减缩。通过测定水化过程中化学减缩的大小, 可间接地描述水泥的水化速度与水化程度。

根据一般硅酸盐水泥的矿物组成计算, 每 100g 水泥的减缩总量约为 7-9ml。如每 m^3 混凝土中水泥用量为 300kg, 则减缩量将达到 $(21-27) \times 103 \text{ml/m}^3$ 之大。可见, 由于化学减缩作用所产生的孔隙, 也会达到相当客观的数值。不过, 随着水化作用的进展, 化学减缩虽在相应增加, 但固相体积却有较快增长, 所以整个体系的总孔隙率仍能不断减少。

在封闭系统中^[85], 由化学反应引起的熵变化可表达如下:

$$T \Delta S = W_{irr} + \Delta Q_r$$

式中: ΔQ_r ——反应放热 (负值); W_{irr} ——由体积变化引起的不可逆功。

上式表明只有同时测定水化热和体积功才能正确描述反应动力学。因此本研究通过水化热、电阻率并结合化学减缩测试, 具体分析水泥的水化历程。

对自发反应, $\Delta S \geq 0$ 。由于水化反应总是放热的, ΔQ_r 必是负值, 那么 W_{irr} 必须是正值, 即反应后的体积必然减少。实际上对所有水泥组成而言, 水化产物与反应物的体积之差总是负值, 例如对 C-S-H 来说, 意味着其结合能大于原始反应物。

图 5-4 描述了不同减水剂在不同掺量下对水泥浆体化学收缩的影响规律。从图 5-4 中可以看出，随着减水剂掺量的增加，化学收缩值是逐渐变小的。与空白

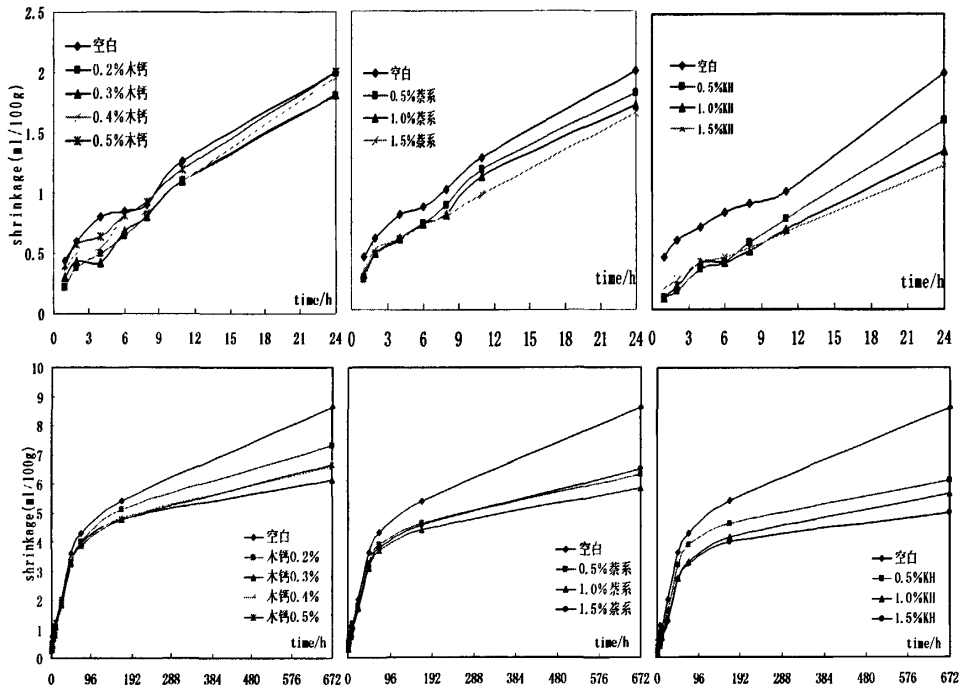


图 5-4 减水剂对化学收缩的影响

相比，木钙可使化学收缩降低 5~10%，萘系减水剂可降低 10~18%，聚羧酸可降低 20%~40%。说明自制聚羧酸减水剂在对水泥浆体初期的结构形成中，抑制作用要优于木钙和萘系。

5.3 XRD 分析

图 5-5 为水泥浆体 1d、7d、28d 水化产物 XRD，一方面比较了掺自制减水剂 KH 和掺其它减水剂的水化产物的情况，另一方面比较了不同掺量下的水化产物的情况。从图中可以看出，掺自制减水剂的水泥浆体 1d 的 CH 衍射峰比空白样明显减弱，说明自制减水剂有效抑制了水泥浆体 1d 水化，而 7d、28d 的 CH 衍射峰与空白样比影响不大，说明自制减水剂对后期水化进展影响不大。从图 5-5 中还可以看出随着掺量的增加，减水剂对水泥浆体的早期水化抑制作用增强，且自制减水剂的抑制能力要强于木钙和萘系。

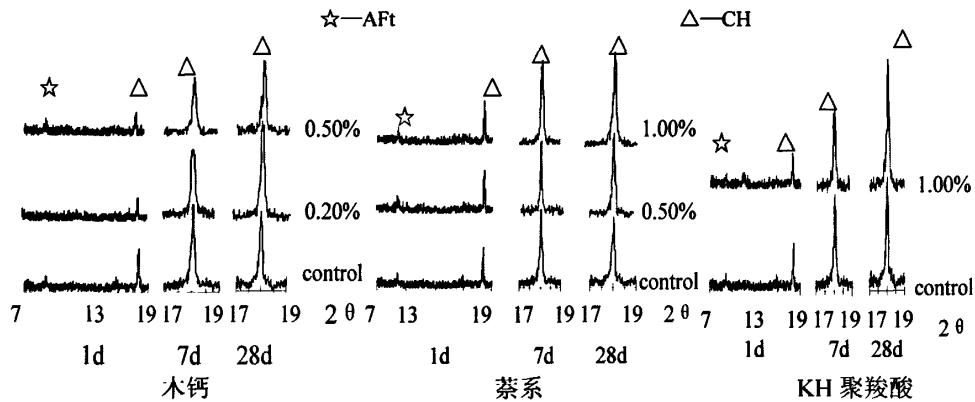


图 5-5 掺减水剂水泥水化的 XRD 分析

5.4 TG-DSC 分析

图 5-6 为掺萘系和聚羧酸减水剂水泥浆体 1d 的 TG-DSC 曲线示意图。水化产物在 50~1000℃ 温度范围有三个主要吸热峰：50~140℃ 之间的是 C-S-H 凝胶、AFt 脱水对应的大吸热峰；400~550℃ 之间的是 CH 分解对应的吸热峰；550~800℃ 之间的是 CaCO₃ 分解、C-S-H 凝胶及 AFt 可能碳化的产物分解、C-S-H 凝胶及 AFm 后期脱水对应的吸热峰，与吸热峰相对应有三个明显的热失重。从图 5-6 可以看出，比较水化样在 60~210℃ 左右的峰值，可以看出掺聚羧酸时的水泥水化产物中 AFt 晶体及 CSH 凝胶的生成量较少；比较 400~500℃ 左右的峰值，

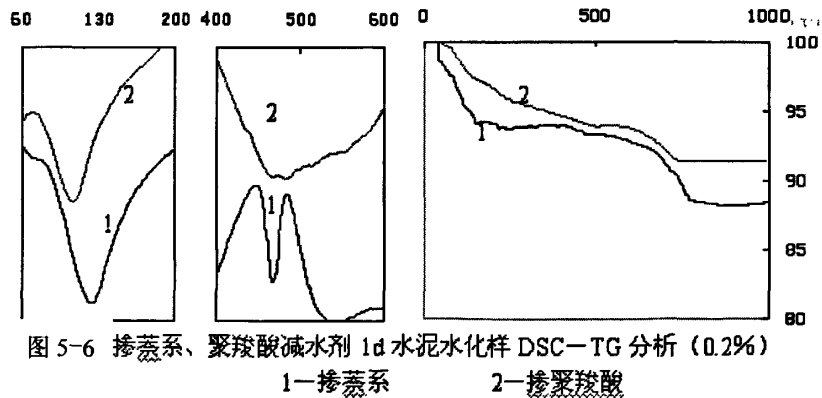


图 5-6 掺萘系、聚羧酸减水剂 1d 水泥水化样 DSC-TG 分析 (0.2%)
1-萘系 2-聚羧酸

可以看出掺聚羧酸时的水泥水化产物中 CH 含量极少。说明聚羧酸较好的抑制了早期 C₃S 的水化，抑制效果要好于萘系。

5.5 机理模型

减水剂作用主要是通过吸附分散作用、润滑作用、湿润作用产生的。

在水泥水化初期，一方面减水剂的吸附作用，另一方面在水泥水化的碱性介质中，减水剂分子链中的活性基团(如 -COO^- 、 -SO_3^-)与水化生成离子(如钙离子)生成不稳定络合物，抑制 C_3A 、 C_3S 、 C_2S 水化，阻碍了矿物最初相的析出、减少水化产物 CH 晶体的生成、减缓浆体结构的发展、降低水化放热、减小化学收缩。

萘系减水剂的分散作用机理通常以静电斥力理论来解释，即水泥粒子通过吸附带阴离子电荷的减水剂分子而带有相同的负电荷，通过静电斥力作用使粒子分散，释放被水泥粒子包裹的自由水。一方面憎水主链吸附在水泥颗粒表面，阻止水与颗粒接触，另一方面磺酸基(-SO_3^-)提供静电斥力，使颗粒趋于分散，同时磺酸基(SO_3^-)与 Ca^{2+} 结合，形成富钙保护层，增加水化层的稳定性。

聚羧酸系减水剂分子结构中的磺酸基(-SO_3^-)、羧基(-COO^-)等负离子基团，一方面产生的静电斥力可以贡献于水泥粒子的分散，另一方面相对分子质量的大小及梳形结构的 PEO 侧链对水泥粒子的分散效果影响很大。水泥粒子表面溶剂化层厚度较大时，静电斥力不易发挥作用，粒子的相互分散作用依靠立体位阻斥力作用。同时高接枝密度的羧基(-COO^-)、磺酸基(-SO_3^-)与钙结合，形成较萘系更稳定的富钙保护层，产生水膜立体保护和空间位阻效应，大大增加了水化层的厚度，延缓水泥水化。如图5-7所示。

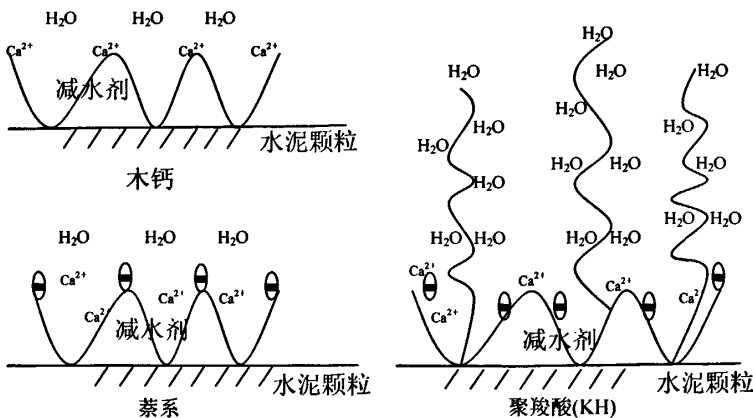


图 5-7 减水剂作用机理模型

综合比较可以看出,聚羧酸减水剂对颗粒的保护和水泥水化的抑制作用更具多元化,能更好的延缓、消弱第二放热峰,延缓结构形成、减小水泥水化的化学减缩,其各项性能要优于木钙和萘系减水剂。

5.6 本章小结

(1)随木钙掺量的增加,1 d 化学收缩变化不明显。而对于 FDN、KH 高效减水剂,抑制了早期 C_3S 、 C_3A 的水化,1 d 的化学收缩随掺量的增加而降低。与萘系、木钙减水剂相比,聚羧酸减水剂较大程度上减小早期化学收缩,有效抑制早期开裂。

(2)对于木钙,由于对 C_3A 的促溶作用,结构形成期及结构稳定期电阻率随木钙掺量的增加而变化不明显,而水化放热峰明显推后并且放热峰消弱。对于 FDN、聚羧酸减水剂,随掺量的增加,对浆体早期水化的抑制作用增强,水化放热及浆体结构形成延迟。

(3)微观分析结构表明,减水剂进入水泥体系后,抑制了早期矿物的水化及 CH 的形成,掺量适中时,对后期水化的抑制作用渐渐消失。对于木钙,抑制了 C_3S 早期的水化及 CH 结晶,同时促进了 C_3A 的水化及 AFt 形成。FDN 抑制了 C_3S 1d 的水化,促进了 7d、28d C_3S 的水化及 CH 的形成;聚羧酸减水剂抑制了 1d、7d C_3S 的水化,而不影响 28d 的水化。

(4)与萘系、木钙相比,聚羧酸减水剂依靠其分子结构中含有的羟基(-OH)、羧基(-COO-)、磺酸基(-SO₃-)、聚乙氧基(-OCH₂CH₂-)等官能团的作用,更易抑制矿物最初相的析出、延缓、消弱第二放热峰,延缓结构形成、减小化学减缩。

第 6 章 结论与创新点

6.1 结论

6.1.1 聚羧酸减水剂分子结构与性能的关系

聚羧酸系混凝土高性能减水剂是目前国内外研究的热门课题,作为第三代高性能减水剂,其在混凝土应用技术中已经越来越凸现出其优势,从长远角度来看,聚羧酸系高性能减水剂必将取代萘系减水剂,成为市场的主导产品。聚羧酸高效减水剂的分子结构呈梳形,特点是主链上带多个活性基团,并且极性较强;侧链带有亲水的活性基团,并且链较长、数量多;疏水基团的分子链段较短,数量也少。聚羧酸高效减水剂的结构都基本上遵循一定的规则,即:在梳型聚合物主链上引入一定比例的官能团,如羧基、磺酸基等来提供电荷斥力;在支链上引入长短不同的聚氧烷基醚类侧链,其醚键的氧与水分子形成强力的氢键,并形成溶剂化的立体保护膜,该保护膜既具有分散性,又具有分散保持性;通过调整聚合物主链上各官能团的相对比例、聚合物主链和接枝侧链长度以及接枝数量的多少,达到结构平衡的目的。聚羧酸减水剂进入水泥-水体系中,疏水的主链立即吸附在水泥粒子表面并改变其表面的 ξ 电位,起到静电斥力的作用;亲水的侧链伸向水溶液,形成溶剂化的保护膜,起到空间位阻的作用并传递一定的静电斥力。

本论文以理论分析为基础,从分子结构出发,对聚羧酸系高效减水剂的分子结构进行设计,研究了聚羧酸减水剂分子结构中,不同侧链密度和不同侧链长度对其性能的影响规律。通过一系列实验,得出了以下结论:

1. 不同侧链密度对聚羧酸分子性能的影响规律

(1) 随着侧链上聚氧乙烯基密度的增大,凝结时间延长,水泥浆体的流动性增大,分散效果增强,而分散保持性逐渐减小。

(2) 当 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)} = 1 : 3$ 时。水化 1min 和 1h 的水泥塑性浆体溶液中的 Ca^{2+} 浓度较高,水泥颗粒的水化活点较多,有利于水化的进行;水泥净浆的 28d 化学收缩值最大。

(3) XRD 分析也显示,当 $n_{(-COOR)} : n_{(-OC_2H_4-)} = 1 : 3$ 时,1d、28d 龄期

的水泥硬化浆体的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰最明显, 水化程度较高。

(4) 合理的控制 $(-\text{COOR})$ 与 $(-\text{OC}_2\text{H}_4-)$ 的摩尔比, 可以提高聚羧酸减水剂的分散性及分散保持性, 调整水泥的凝结时间以及早期的化学收缩特性。

2. 不同侧链长度对聚羧酸分子性能的影响规律:

(1) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1: 3 时, 随着 KH 侧链的增长, 减水剂分子对水泥颗粒的分散性增大, 分散保持性降低。

(2) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1: 3 时, 随着 KH 侧链的增长, 水泥净浆初始流动度增大, 但经时损失也增大; 初凝和终凝的时间依次缩短; 化学收缩和电阻率值逐渐变大; 水泥砂浆 3d 的抗压强度值呈上升趋势, 7d、28d 的抗压强度值呈下降趋势。

(3) MAAMPEA 和 MAA 摩尔比为 1: 3 时, 水泥水化初期, KH 抑制了 C3A 和 C3S 的水化, 侧链越长, KH 对水泥水化的抑制作用越弱。

(4) 通过适当控制聚羧酸减水剂侧链长度, 可以调节减水剂对水泥水化历程的影响。

(5) 从 XRD 图可看出, CH 衍射峰随着侧链的增长而增强, 最后比空白样还高, 因此通过控制侧链长度, 可以控制水化情况, 当侧链长度达到一定值时, KH 减水剂可以促进水泥后期水化和结构的形成。

6.1.2 应用技术

通过分子结构设计优化, 合成一种聚羧酸减水剂 KH, 具有以下性能:

(1) 自制聚羧酸减水剂碱含量 1.4%, 低于国内外聚羧酸减水剂。

(2) 自制聚羧酸减水剂对第二放热峰有明显的消峰、延峰作用, 抑制初期水化, 延缓结构形成, 能有效减小混凝土因为水化温差而引起的开裂。

(3) 自制聚羧酸系减水剂掺量小、减水率高。在掺量为 1% 时, 减水率超过 25%, 优于国产聚羧酸减水剂, 与进口聚羧酸系减水剂性能相当。

(4) 由自制聚羧酸系减水剂配制的混凝土, 坍落度损失小、混凝土材料不离析、粘聚性好; 综合性能明显优于萘系减水剂及国内聚羧酸减水剂, 自制 KH 减水剂在同类产品中性能与国外主流产品相当, 可满足不同等级混凝土要求。已成功应用于多家混凝土搅拌站。

6.1.3 机理

(1) 随木钙掺量的增加, 1 d 化学收缩变化不明显。而对于 FDN、KH 高效减水剂, 抑制了早期 C_3S 、 C_3A 的水化, 1 d 的化学收缩随掺量的增加而降低。与萘系、木钙减水剂相比, 聚羧酸减水剂较大程度上减小早期化学收缩, 有效抑制早期开裂。

(2) 对于木钙, 由于对 C_3A 的促溶作用, 结构形成期及结构稳定期电阻率随木钙掺量的增加而变化不明显, 而水化放热峰明显推后并且放热峰消弱。对于 FDN、聚羧酸减水剂, 随掺量的增加, 对浆体早期水化的抑制作用增强, 水化放热及浆体结构形成延迟。

(3) 微观分析结构表明, 减水剂进入水泥体系后, 抑制了早期矿物的水化及 CH 的形成, 掺量适中时, 对后期水化的抑制作用渐渐消失。对于木钙, 抑制了 C_3S 早期的水化及 CH 结晶, 同时促进了 C_3A 的水化及 AFt 形成。FDN 抑制了 C_3S 1d 的水化, 促进了 7d、28d C_3S 的水化及 CH 的形成; 聚羧酸减水剂抑制了 1d、7d C_3S 的水化, 而不影响 28d 的水化。

(4) 与萘系、木钙相比, 聚羧酸减水剂依靠其分子结构中含有的羟基(-OH)、羧基(-COO-)、磺酸基(-SO₃-)、聚乙氧基(-OCH₂CH₂-)等官能团的作用, 更易抑制矿物最初相的析出、延缓、消弱第二放热峰, 延缓结构形成、减小化学收缩。

6.2 创新点

(1) 对聚羧酸减水剂分子结构进行了研究, 找出了分子结构中侧链密度和侧链长度对减水剂分子性能的影响规律, 为聚羧酸分子结构与功能可控性奠定了基础, 填补了国内相关研究的空白。

(2) 通过对分子结构的优化, 合成的聚羧酸减水剂应用与各种级别混凝土中, 性能优于国产萘系和同类型减水剂, 且与国外市场主流聚羧酸减水剂性能相当, 且成功应用于多家混凝土搅拌站, 为国内减水剂聚羧酸化起了很好的推动作用。

6.3 展望

本论文对聚羧酸减水剂的分子结构进行了一系列研究，找出了其结构中的侧链长度和密度对减水剂分子性能的影响规律，为减水剂分子结构的设计和合成提出了一定的指导意义。自制合成的聚羧酸减水剂也成功应用与各种级别的混凝土中，且与国外同类型产品性能相当。尽管论文工作者做了大量的实验研究，但由于时间仓促，人员有限，还有一系列研究不全面和没有研究到，如磺酸基团、氨基基团等活性基团的引入对减水剂分子性能的影响、不同侧链长度的配伍对其性能的影响等，希望研究人员能继续填补未研究的空白，为减水剂的发展作贡献。

参考文献

- [1]王立久. 我国建筑材料发展中的几个问题. 混凝土, 2000, 125(3):3~6
- [2]吴中伟. 廉慧珍著高性能混凝土. 中国铁道出版社, 1999: 2~5
- [3]P.C. Aitcin. Cements of Yesterday and Today, Concrete of Tomorrow. Cement and Concrete Research. 2000, (30): 1349~1359.
- [4]李崇智, 李永德, 冯乃谦. 21 世纪的高性能减水剂. 混凝土, 2001, (5): 3~6
- [5]冯号, 王兴国. 中国外加剂 50 年. 建筑技术, 2000, 31(1):15~16
- [6]刑可, 大连理工大学硕士学位论文, 丙烯酸系高效减水剂的合成及应用研究, 2005.3
- [7]田娜. 不同类型高效减水剂的性能研究: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2006.5
- [8]徐子芳. 氨基磺酸盐减水剂合成及改性水泥混凝土性能研究: [硕士学位论文]. 安徽: 安徽理工大学硕士学位论文, 2006 年 6 月
- [9]M. Collepardi. Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete. Cement and Concrete Composites, 1998 (20):103-112.
- [10]张冠伦, 张云理. 混凝土外加剂原理及其应用技术. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1985.10~50
- [11]陈嫣兮, 顾德珍. 高性能混凝土外加剂的选择. 混凝土, 1997, 138(5):27-28
- [12]陈剑雄, 蒲心诚, 兰海, 等. 论高效减水剂在混凝土中的主导作用. 混凝土, 1998, 139(3):13-17.
- [13]T.Hirata, T.Yuasa, K.Shiote, et al. Method for dispersion of cement. USP6048916, 2000-4-11.
- [14]A.Yamashita, T.Hirata, T. Yuasa. Cement admixture and cement composition. USP6087418, 2000-7-11.
- [15]T.Hirata, T.Yuasa, K.Nagare. Cement admixture and cement composition. USP6166112, 2000-12-26.
- [16]S.Matsuo, H.Nagamine, A. Ota. Flowability additive. USP6166119, 2000-12-26.
- [17]T.Hirata, T.Yuasa, K. Shiote, et al. Cement dispersant, method for producing polycarboxylic acid for cement dispersant and cement composition. USP6174980, 2001-1-16.
- [18]Y.Tanaka, A.Ohta, T.Hirata, et al. Cement composition using the dispersant of (meth)acrylic esters, (meth)acrylic acids polymers. USP6187841, 2001-2-13.
- [19]A.Yamashita, T.Hirata, T.Yuasa. Cement admixture and cement composition. USP6294015, 2001-9-25.
- [20]J. Widmer, U.Sulser, U. Velten, et al. Cement dispersing polymers for high flow, high strength and selfcompacting concrete. USP6548589, 2003-4-15.
- [21]A.Yamashita, H.Tanaka, M.Yamamoto, et al. Cement dispersant and cement composition comprising this. USP6569234, 2003-5-27.
- [22]陈应钦. 一种新型蜜胺高效减水剂 FSM 的研制. 新型建筑材料, 1995, (11):37~39.
- [23]丁玉斌. 磺化三聚氰胺甲醛树脂的合成工艺研究. 太原理工大学学报, 2001, 32(3):263~265.

- [24]郭慧玲, 聚丙烯酸系高效减水剂的合成及其性能研究:[硕士学位论文].武汉理工大学 2006.5
- [25]S・本田, T・原, H・小谷田.用于水泥的极好的抑制坍落度损失特性的新分散剂组合物.CN1096774,1994-12-28.
- [26] T Izumi, Y Yadokoro, K Kitagawa. Prepration of high strength concrete. JP05 17,187
- [27] T Izumi, Y Yadokoro, F Yamato, S Fujita . Slump loss preventing cement dispersant agent . JP03 257,053
- [28] R Nicholson , A H Gerber. Cement mixes containing water reducing admixture combinations . US4,623,682
- [29] S Hamada, S Fujioka, M Yamaki. Cement additives for slow hardening. JP63 233,032
- [30] T Mizunuma, M Iizuka, S Kanzaki, T Kojima. Cement dispersing agents. JP05 58,693
- [31] F Yamato , R tramaoki, M Fukuda, M Iizuka. Additives for cement for ultrahigh pressure jet injection. JP04 338,144
- [32]F Yamato, S Fujita, T Izumi, Y Yadokoro, K Kitagawa. Cement additives for low slump loss. JP05 17,189
- [33]M Maehama, K Doi, H Hatsuji, Y Tomita . Admixtures containing polyoxyalkylene monoglycidyl ether condensate for cement .JP09 165,247
- [34]J. Plank.当今欧洲混凝土外加剂的研究进展.混凝土外加剂及其应用技术.北京: 机械工业出版社, 2004:13~27
- [35]程玉光..氨基磺酸系高效减水剂的合成复配及工程应用研究: [硕士学位论文].重庆: 重庆大学 2006.4
- [36]Etsuo Sakira,Akira Kawakami,Masaki Daimon Dispersion Mechenisms of Comb — Type Superplasticizers Containing Crafted Poly(ethylene oxide)Chains Dept.of Metallurgy and Ceramic Science Graduate School for Science and Engineering,Tokyo Institute of Technology, 2-12-1,Meguro-ku tokyo, Japan
- [37]邱学青, 蒋新元, 欧阳新平.氨基磺酸系高效减水剂的研究现状与发展方向.化工进展, 2003, 22(4): 336~340
- [38]占马隆宏, 河田和茂, 田原棋等. コソクウェート混合剂.日本公开特许公报(A).平 1—113419
- [39]Furuhashi, Takahiro, Kawada, et al. Aminoarylsulfonic Acid-phenol-formal dehyde condensateand concrete admixture comprising the Same.[P].U S 5245001, 1993
- [40]安部太郎, 森本孝敏, 河村昌信.分散剂.日本公开特许公报(A).平 6-319976
- [41]Ishituku H, Morimoto T, Kawamura M, et al.Dispersant for Coment, Gypsum and Calcium Carbonate with no sulmp loss.J P 06911419,1994
- [42]Kawamura M, Ishituku h, Morimoto Y, et al..Cement Water-reducing Agent and Cement .Compositions Containing the Water-reducing Agent and Hardened Products the Refrom.

JP 0672750, 1994

[43]Sihitoku H, Mihara S, Kawamura M, et al. Water-reducing Agents for Cement.JP 07157350, 1995

[44]雷道斌等.对日本混凝土外加剂发展现状的思考, 混凝土, 2001 (11、12): 21~24

[45]田培等.我国混凝土外加剂发展现状, 混凝土, 2002 (3): 3~8

[46]N.Spirators, C.Jplicoeur.21 世纪混凝土化学外加剂发展趋势. 第六届超塑化剂及其它混凝土外加剂国际会议译文集, 1~9

[47]郭雅妮, 等, 高效减水剂的研究现状及发展趋势, 云南建材, 2000 (4): 8~11

[48]何廷树, 等.混凝土外加剂.西安: 陕西科学技术出版社, 2003. 6

[49]崔晔婷.脂肪族高效减水剂的合成及作用机理研究:[硕士学位论文].北京: 北京工业大学, 2004.5

[50] D. H. Nappe, Polymeric stabilization of colloidal dispersion. NY:Academic Press,1993

[51]郭雅妮, 丁庆军, 胡曙光. 高效减水剂的研究现状及发展趋势.云南建材, 2000, (4): 8~11.

[52]熊大玉, 王小虹.混凝土外加剂.化学工业出版社,2002,P1~32

[53]何廷树, 詹美洲, 宋学峰.从混凝土减水剂作用机理看高效减水剂的合成与复配.陕西省混凝土外加剂应用技术学术研讨会论文集, 2002,10

[54]陈建奎.混凝土外加剂的原理与应用.中国计划出版社, 1989, p22-74

[55]S · 本田, T · 原, H · 小谷田.用于水泥的极好的抑制坍落度损失特性的新分散剂组合物.CN1096774,1994-12-28.

[56]T Hirata, T.Yuasa, T.Uno, et al. Cement composition. USP5925184,1999-7-20.

[57]J.Eiffiler. Process for preparing hydrophobically modified low foaming copolymers, hydrophobically modified low foaming copolymers and their use as cement additives. EP0985691,2000-03-15.

[58]李崇智.新型聚羧酸系减水剂的合成及其性能研究:[博士学位论文].北京: 清华大学, 2004.4

[59]丁小川.聚羧酸系高性能减水剂的合成及其性能研究:[硕士学位论文].重庆: 重庆大学, 2007.4

[60]张瑞艳.聚羧酸系高效减水剂的合成及作用机理研究:[硕士学位论文].北京: 北京工业大学, 2005.5

[61]徐雪峰. 聚羧酸系高性能减水剂的合成及构性关系研究:[硕士学位论文].南京: 南京水利科学研究院, 2006.7

[62]郑国锋.一种聚羧酸型高效减水剂的实验研究.混凝土与水泥制品, 2001, 2:7~9

[63]刘治猛, 罗远芳, 刘煌平等, 新型聚羧酸类高效减水剂的合成及性能研究.化学建材,

2003(4):15-18.

[64]周晓义. 萘系混凝土减水增强剂以及制备过程. China, Pat., CN1355148, 2002.

[65]谭洪波. 聚羧酸系混凝土减水剂的研究: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2006 年 6 月.

[66]刘秉京. 国内外混凝土外加剂现状. 中国港湾建设, 2002(2): 7~10.

[67]温 浩, 隋晓宏, 欧杰, 等. 自密实高性能混凝土在澳门观光塔工程中的应用. 中国建材科技, 2000(5): 13~17.

[68]蔡希高. 高性能混凝土外加剂理论问题. 混凝土, 2003, 9

[69]E.Okada, K. Sakagami. Process for preparation of AE concrete or AE mortar. USP4325736, 1982-4-20.

[70]J. M. Gaidis, A.M. Rosenberg. Multicomponent concrete superplasticizer. USP4460720, 1984.

[71]T.Tsubakimoto, H. Tahara, H. Kobayashi, T. Hirata et al. Cement dispersant. USP4870120, 1989-9-26.

[72]T.Mizunuma, R. Tamaki, S. Kanzaki, et al. Dispersant composition for cement. USP4963190, 1990-10-16.

[73]潘伟. 聚羧酸系减水剂的合成及性能研究: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2007 年 6 月

[74]谭洪波. 聚羧酸系混凝土减水剂的研究: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2006 年 6 月

[75]王宇, 伏文勇. 丙烯酸基高效减水剂减水率的检验. 混凝土与水泥制品, 2000(3): 45~47.

[76]刘秉京. 国内外混凝土外加剂现状. 中国港湾建设, 2002(2): 7~10

[77]黄雪虹, 郑木霞, 翁荔丹, 等. 聚羧酸共聚物侧链结构对水泥水化及硬化过程的影响[J]. 分子科学学报, 2007, 4 (2): 123- 128.

[78]肖雪清, 黄雪红, 胡玉娟. 聚羧酸共聚物侧链结构对水泥分散性的研究[J]. 化学研究与应用, 2005, 17:825- 828.

[79]袁润章. 胶凝材料科学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996: 119-120.

[80]冉千平, 游有鲲, 丁蓓. 低引气性聚羧酸类高效减水剂的制备及其性能研究. 化学建材, 2003 (6): 33~35

[81]J. Skalny, J. F. Young. 波特兰水泥水化的机理[A]. 见: 第七届国际水泥化学会议论文集[C]. 北京: 中国建筑工业出版社. 1985. 169-214

[82]Kondo, R. L. & diamond, M., cited in Young, J.-f., A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures[J]. Cement and Concrete Research, 1972, 2: 415-433

- [83]Taylor, H. F. Cement Chemistry [M]. London: Academic Press, 1990
- [84]黄学辉, 郑健, 马保国. 外加剂对水泥净浆水化热的影响[J]. 武汉理工大学学报, 25(1): 26-29
- [85]马保国, 张平均, 许婵娟等. 微矿粉在大体积混凝土中水化热及抗裂分析[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25(11): 18-21

附录一：攻读硕士期间发表论文和申请专利

发表论文：

1. 李亮, 马保国, 谭洪波等. 聚羧酸减水剂侧链结构对水泥水化影响规律研究. 新型建筑材料 2009, 2
2. 马保国, 李亮, 谭洪波等. 缓凝型聚羧酸减水剂的研究. 化学建材. 2008, 4
3. 马保国, 李亮, 谭洪波等. 聚羧酸减水剂合成工艺与构性关系的研究. 2007, 会议论文
4. Ma Baoguo, Tan Hongbo, Liliang. Influence of molecular weight of long side-chain of polycarboxylic acid type water-reducer on early-age cracking behaviour of mortars, Microdurability 2008, Nanjing.
5. Ma Baoguo, Tan Hongbo, Liliang. Side-chain Structure on the polycarboxylic acid type water-reducer agent, ICDCS 2008, Hangzhou.
6. 马保国, 谭洪波, 李亮等. 功能可控制型聚羧酸减水剂. 济南大学学报. 2008, 4
7. 马保国, 谭洪波, 李亮等. 共聚改性型聚羧酸减水剂的研究. 商品混凝土. 2008, 2
8. 马保国, 谭洪波, 李亮等. 聚羧酸减水剂的两亲匹配. 化工进展. 2007, 12
9. 马保国, 谭洪波, 李亮等. 葡萄糖酸钠对水泥水化微观结构的影响. 武汉理工大学学报. 2008, 11
10. 马保国, 谭洪波, 李亮等. 聚羧酸减水剂缓凝机理的研究. 长江科学院院报. 2008, 6.
11. 马保国, 张慢, 李亮等. 聚羧酸减水剂侧链密度对水泥早期水化特性的影响. 新型建筑材料. 2008, 6

申请专利：

1. 马保国, 李亮, 谭洪波等. 一种高分子化合物及其制备方法和用途. 专利申请号: 200810047791.8 申请日期: 2008 年 5 月 20 日
2. 马保国, 张慢, 李亮等. 一种超低水化热聚羧酸减水剂的制备方法. 专利申请号: 200810047792.2 申请日期: 2008 年 5 月 20 日

附录二：攻读硕士期间参与科研项目

1. 国家“973”项目：化学外加剂对高性能水泥水化与结构的作用机理研究
(2001CB6107043)
2. 国家“863”项目：高抗渗长寿命大管径隧道管片材料结构设计与工程应用
(2005AA303610)
3. 武汉理工大学与武汉科华高新材料发展有限公司联合开发项目（2007-K4-3）

致 谢

本论文是在邢伟宏、马保国教授的悉心指导下完成的。三年来，导师在学习、工作、生活等各个方面给予了巨大帮助。严谨求实的治学态度和对科研探索的不懈追求精神，给我今后的人生道路产生重大影响；在导师带领的这只朝气蓬勃的研究队伍中，本人获得了系统专业知识和宝贵的科技前沿信息，并有机会接触大量国家重大科技攻关课题和企业的实用技术，为我今后的事业发展奠定了坚实的基础，在此，本人谨向导师致以最真诚的谢意！同时，也感谢师母周老师三年来在学习和生活上无微不至的关怀！

感谢课题组李相国、蹇守卫老师，谭洪波、张凤臣、邹定华、霍曼玲、穆松、罗忠涛、柯凯、王海峰、欧志华博士、朱艳超、金磊、尹耿、于竹清、王耀城、肖君、张慢、李正国、李高明、黄祥、魏定邦、吴媛媛、王迎斌等师弟师妹在硕士阶段对我的指导和帮助，我们共同度过的时光令人难忘，祝大家今后一切顺利！

感谢材料研0604班同学们三年来在学习与生活上的关心与帮助，快乐的时光永远难忘，祝大家前程似锦！

感谢我的父母家人用他们无私的爱支持着我，鼓励着我，他们的殷切期盼和关爱将激励我永远向上！

李亮

2009年5月

武昌 马房山